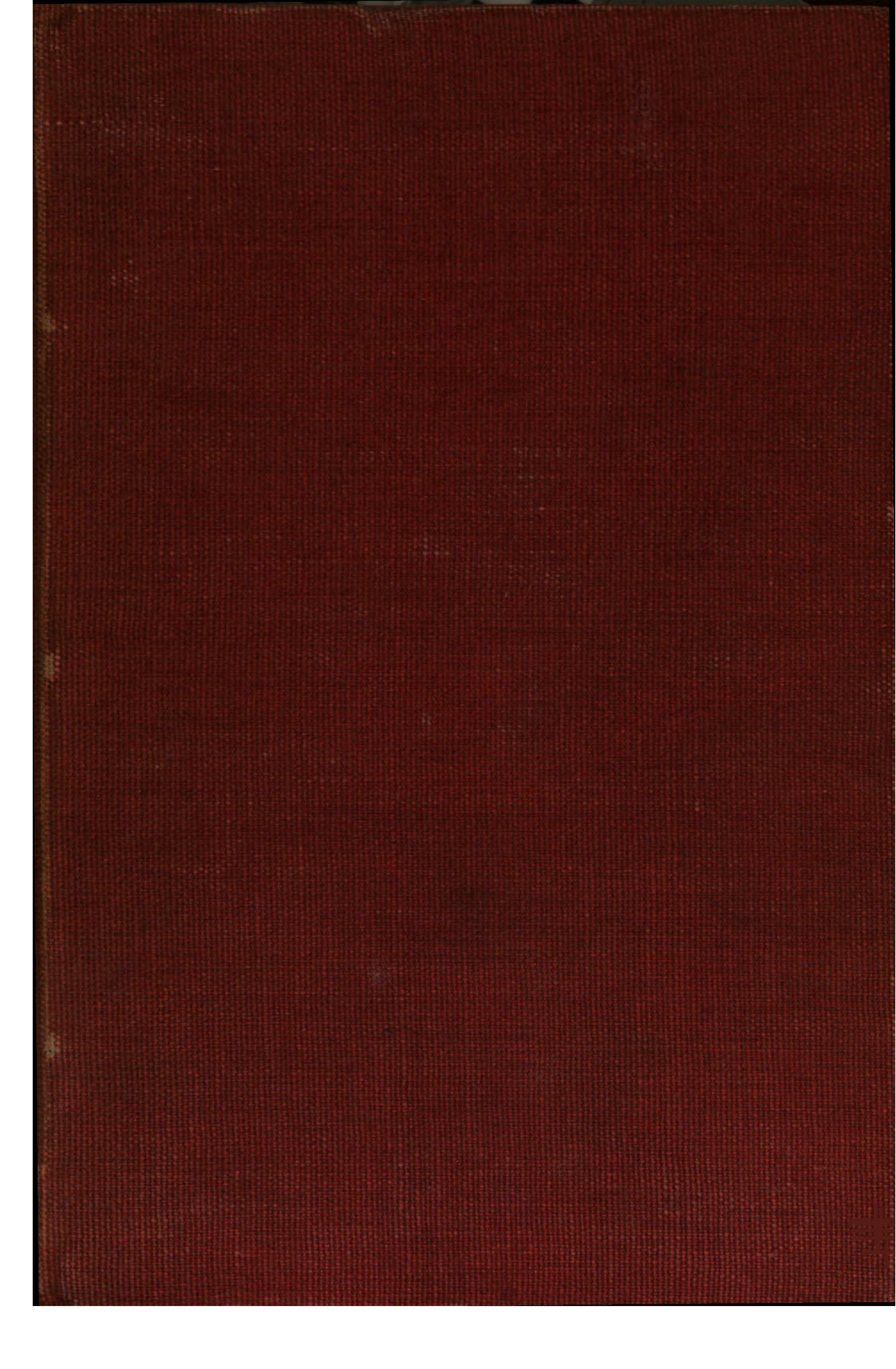
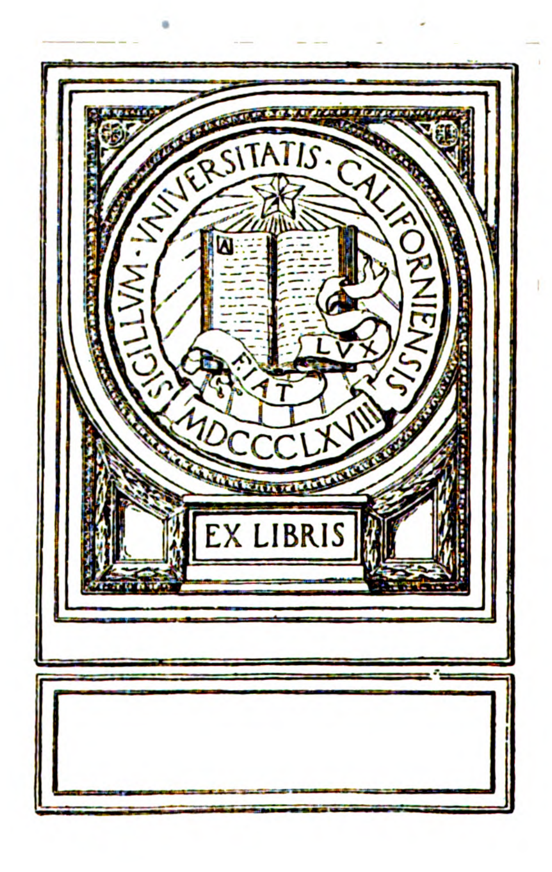
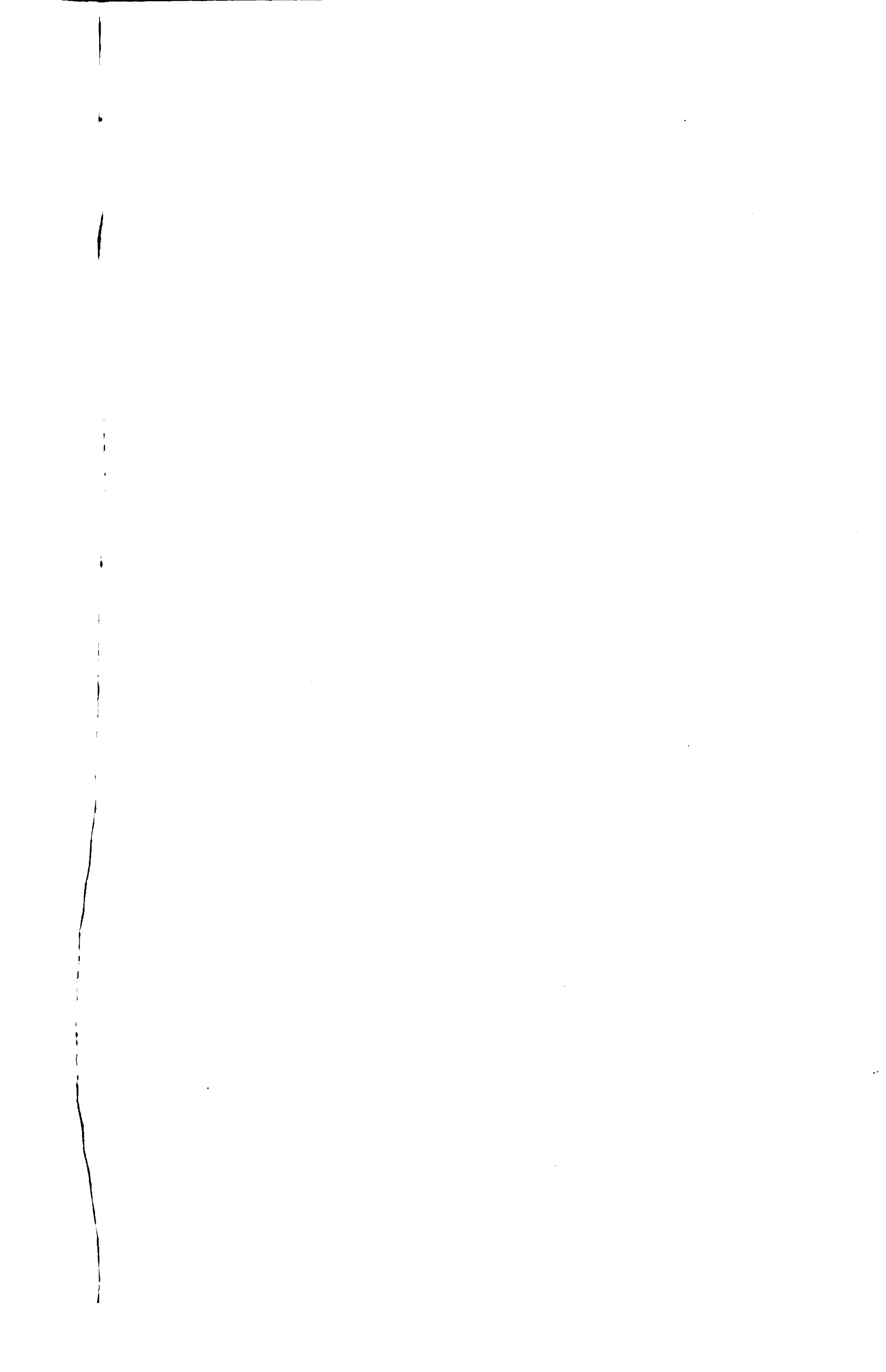



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS









Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

Johannes Stark
in Greifswald.

Vierzehnter Band

1917

Mit 69 Figuren im Text und 6 Tafeln

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1917



Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Greifswald.

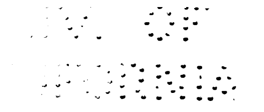
Vierzehnter Band

1917

Mit 69 Figuren im Text und 6 Tafeln

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1917

Inhaltsverzeichnis.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

14. Band. Jahr 1917. Heft 1.

Zur erkenntnistheoretischen Begründung der Physik.

Von I. Silbermann.

Inhaltsverzeichnis.

1. Physik und Metaphysik.

Naturwissenschaft und Philosophie scheinen jetzt zwei ganz getrennte Gebiete zu sein, welche verschiedene und selbständige Probleme behandeln. In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts war sogar ein ganz scharfer Gegensatz zwischen diesen beiden Gruppen von Wissenschaften vorhanden, wenn sachlich er auch nicht streng durchgeführt werden konnte; denn ein Naturwissenschaftler kann kaum einer „Philosophie" entbehren, um sein Naturbild ganz auszugestalten, ebenso wie ein Philosoph für sein System die Ergebnisse der Naturwissenschaften nicht rundweg beiseite schieben kann. Daher kam es, daß die Naturwissenschaftler der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, die von der Philosophie so ganz und gar nichts wissen wollten, sich doch Weltbilder konstruiert haben, welche den Rahmen ihres Faches weit überstiegen; größtenteils lehnten sie sich an Locke oder Hume an, ohne darüber ganz im klaren zu sein. Die Philosophen dagegen, die große Systeme aufbauten, griffen entschieden in die Naturwissenschaft ein und wollten sogar experimentelle Ergebnisse der letzteren logisch deduzieren, wie z. B. Hegel, der sich sogar zutraute, a priori beweisen zu können, daß es nur sieben Planeten geben kann. Solche Spekulationen haben natürlich nur zur weiteren Entfremdung geführt, wohl kaum zum Nutzen sowohl der einen, als auch der anderen Partei. Jetzt ist die Spannung zum großen Teil überwunden und heutzutage sehen wir sogar philosophische Systeme, die fast ganz von Naturwissenschaftlern aufgebaut werden: es sei bloß an den Empiriokritizismus erinnert, wie er von Mach begründet wird.

Es ist sehr bezeichnend, daß früher Naturwissenschaftler zugleich Philosophen gewesen sind. Im Altertum ist es wohl eher verständlich, denn der Ausdruck Philosophie bezeichnete doch nur „die Liebe zum Wissen". Ist es aber Zufall, daß Galilei, Kepler, Newton, Descartes und Leibniz (um nur einige Namen zu nennen) zugleich auch Philosophen waren? Natürlich nicht, denn der Zusammenhang ist von zu großer Tragweite. Hat doch Kant mit der „Kritik der reinen Vernunft" die philosophische Begründung für die Newtonsche Mechanik zu geben versucht. Die moderne Naturwissenschaft beginnt mit Galilei und Kepler, aber der Philosoph Galilei mußte die neuen Methoden begründen, ehe der Experimentator Galilei ans Werk gehen konnte. Die metaphysischen Konstruktionen Descartes haben ihn zu der für jeden Physiker so unentbehrlichen analytischen Geometrie geführt.

Im Laufe der Zeit sind die metaphysischen Systeme widerlegt worden, die brauchbaren Methoden sind aber geblieben, und so konnte

die Naturwissenschaft, welche das Vergängliche der Systeme miterlebt hat, und die auch ihr Gebäude bis in den Grund erschüttert fühlte, sobald sie sich an ein System anlehnte, das Bedürfnis empfinden, sich von der Philosophie loszutrennen und ihre eigenen Wege zu gehen. Besonders scharf mußte sich die Naturwissenschaft gegen die peripatetische Schule wenden, welche noch im 17. Jahrhundert so großen Einfluß hatte, daß einer der führenden Geister jener Zeit, Cremonini, im Streit gegen das kopernikanische System, als Argument anführen konnte: „Man wende nicht ein, daß die aristotelische Ansicht vom Himmelsgebäude sich nur auf die Erfahrung seiner Zeit stützte und somit durch spätere Beobachtungen berichtigt werden könne: habe doch Aristoteles seine Lehre nicht mit Rücksicht auf das Bekannte und Unbekannte, sondern mit Rücksicht auf die allgemeine Natur der Dinge ausgebildet“ [1]).

Heutzutage wird man wohl solchen Argumenten nicht mehr begegnen, sie bildeten aber früher große Hemmnisse für die Naturforscher, die sich daher ganz frei von der Philosophie halten wollten. Der Versuch mußte aber mißlingen, da die Naturwissenschaft sich die Aufgabe stellte, die Welt zu „erklären“, d. h. die Wirklichkeit aus den Erscheinungen herauszuschälen und diese Wirklichkeit allein zu behandeln. Diese Aufgabe kann aber nur gestellt werden, wenn die „Wirklichkeit“, die „Realität“ als gegeben angenommen wird, was durch ein Experiment ja nicht bewiesen werden kann, denn alle unsere Beobachtungen machen wir mit Hilfe unserer Sinne an den Erscheinungen; das Wirkliche soll aber von den Sinnen unabhängig sein. Und die „Erklärung“ wird natürlich ganz anders ausfallen je nachdem, was wir als das Reale, das Wirkliche voraussetzen. Somit kommt die Naturwissenschaft bei solcher Fragestellung wieder unvermeidlich in Abhängigkeit von der Metaphysik. Für die Peripatetiker werden magnetische Erscheinungen neue Qualitäten der Körper bedeuten, für den Cartesianer wird es eine Art Materie sein (Spiralen aus feiner Materie bei Descartes) [2]). Es ist aber klar, daß so eine Theorie niemals Erklärungen liefern kann, sondern höchstens eine Einordnung in ein System, die zugleich mit dem System steht oder fällt.

1) Zit. nach E. Cassirer, „Das Erkenntnisproblem in der Philosophie und Wissenschaft der neueren Zeit“, Berlin 1911, Bd. I, S. 411 f.

2) Vgl. hierzu P. Duhem, „Ziel und Struktur der physikalischen Theorien“, übersetzt von Adler. Leipzig 1908, S. 3—20.

Nun ist aber jetzt, vielleicht mehr denn je, nicht nur unter den Naturwissenschaftlern, sondern auch in den, besonders an Kant orientierten philosophischen Kreisen die Überzeugung herrschend, daß die Metaphysik nicht in das System der Wissenschaften gehört, daß sie mit der Wissenschaft überhaupt nichts Gemeinsames hat. Und jedenfalls muß eine jede Wissenschaft überhaupt, und die Lehre von der Natur insbesondere ganz unabhängig von jeder Metaphysik sein. Ist also eine „Erklärung“ mit der Metaphysik unumgänglich verbunden, so scheint es besser zu sein auf eine „Erklärung“ überhaupt zu verzichten, als sich irgendeiner Metaphysik anzuschließen. Und so ist aus Opposition gegen jede Metaphysik die Aufgabe der Physik dahin charakterisiert worden, sie habe nur die Erscheinungen „vollständig und auf die einfachste Weise zu beschreiben“ (Kirchhoff). Ja man ist noch weiter gegangen und hat alle Existenz mit Ausnahme von unmittelbaren Sinnesempfindungen geleugnet und die Aufgabe der Physik in der „erfahrungsmäßigen Verknüpfung von Sinnesempfindungen“ erblickt (Mach), oder ihr die Aufgabe eine „naturgemäße Klassifikation“ herzustellen zugewiesen (Duhem). All diese Definitionen stellen sich augenscheinlich eine viel bescheidenere Aufgabe; sie verzichten auf eine Erklärung, da die „wahre Natur“ der Dinge uns doch verborgen ist und die Physik ja nur mit Erfahrungstatsachen zu tun haben will. Nun ist es aber leicht nachzuweisen, daß diese Aufgabebestimmungen der Physik nicht zum Ziele führen.

Was zunächst die Beschreibung betrifft, so kann sie konsequent überhaupt nicht durchgeführt werden, und auch tatsächlich deckt sich der Inhalt der Wissenschaft keineswegs mit dem Begriff der Beschreibung. Soll die Physik die Erscheinungen nur beschreiben, wie kann sie dann von Wellenlängen des Lichtes, von unsichtbaren Strahlen, Atomen, ja von Energie, lebendiger Kraft usf. sprechen? Sie sind doch uns nicht gegeben, sondern zur Erklärung der Phänomene konstruiert. Wenn man die Mechanik mit Kirchhoff als Beschreibung der in der Natur vor sich gehenden Bewegungen auffaßt, so soll man den Begriff des materiellen Punktes, der „bewegenden Kraft“, die Zerlegung der Geschwindigkeit in Komponenten usf. vermeiden. Ohne diese Begriffe ist aber eine wissenschaftliche Mechanik unmöglich. Bedient sie sich aber notwendigerweise ihrer, so stellt sie nichts weniger dar, als eine „Beschreibung“ der Bewegung. Die Beschreibung müßte die Bewegung eines jeden einzelnen Körpers als Funktion der Zeit angeben. Hätte man das für alle Körper durchgeführt, so hätte man die Beschreibung vollendet, auch dann hätte man aber bei weitem noch keine Einsicht

in den Zusammenhang und die Verknüpfung der einzelnen Bewegungen gehabt [1]).

Mach, der in der Physik die „erfahrungsmäßige Verknüpfung von Sinnesempfindungen“ erblickt, übersieht, wie es Planck [2]) ihm gegenüber nachgewiesen hat, zunächst, daß die ganze Geschichte der Physik gerade in der Emanzipation von den einzelnen Empfindungen besteht, und je weiter sie fortschreitet, um so mehr verliert sie ihren anthropomorphen Charakter. Entweder schreitet die Physik auf einem ganz und gar falschen Wege und muß aufgegeben werden, oder es ist die ganze physikalische Theorie nur eine „passend gewählte Terminologie“. Aber auch abgesehen davon ist die Annahme der „unmittelbar gegebenen Sinnesempfindungen“, wie weiter gezeigt werden soll, eine durchaus metaphysische Voraussetzung.

Dazu kommt noch ein ganz anderes metaphysisches Moment in die Lehre Machs: die Ökonomie des Denkens. Natürlich ist eine einfachere Theorie einer komplizierteren unter sonst gleichen Umständen, d. h. wenn die beiden genau das gleiche zu leisten vermögen, vorzuziehen, aber „die Natur kümmert sich nicht um analytische Schwierigkeiten“, wie einst Fresnel Laplace gegenüber sich geäußert hat.

Wird die Ökonomie des Denkens als oberstes Grundgesetz der Wissenschaft angesehen, so ist sie eine biologisch-teleologische Ansicht, die vielleicht für die Psychologie des Denkens zutreffen mag, nicht aber die selbständige Aufgabe der Wissenschaft und des Denkens bestimmen kann. Daß diese Ansicht eine Welt und ihre vom Denken unabhängige Gesetzmäßigkeit voraussetzt, liegt auf der Hand. Selbstverständlich bildet eine wissenschaftliche Darstellung eine „Ökonomie“ des Denkens, indem sie eine große Reihe von Tatsachen in wenigen Sätzen zusammenfaßt, aber nie kann die „Ökonomie“ als eigentliche Aufgabe der Wissenschaft aufgefaßt werden.

Das sieht der Anhänger Machs, Duhem, ein und stellt daher neben der Ökonomie noch das Prinzip der Klassifikation auf. Da aber eine Klassifikation nicht etwas Eindeutiges bedeutet, präzisiert er sie noch zu einer „naturgemäßen“ Klassifikation. Was aber bedeutet diese „naturgemäße“ Klassifikation? Eine Antwort gibt er selbst: „So gibt uns die physikalische Theorie niemals die Erklärung der experimentellen

---

1) Vgl. hierzu G. F. Lipps, „Mythenbildung und Erkenntnis“. Leipzig 1907, S. 212.

2) M. Planck, „Die Einheit des physikalischen Weltbildes“. Leipzig 1909, S. 8; „Acht Vorlesungen über theoretische Physik“. Leipzig. 1910, S. 6.

Gesetzmäßigkeiten, niemals enthüllt sie uns die Realitäten, die sich hinter den wahrnehmbaren Erscheinungen verbergen. Aber je mehr sie sich vervollkommnet, um so mehr ahnen wir, daß die logische Ordnung, in der sie die Erfahrungstatsachen darstellt, der Reflex einer ontologischen Ordnung sei. Je mehr wir mutmaßen, daß die Beziehungen, welche sie zwischen den Beobachtungsergebnissen herstellt, den Beziehungen zwischen den Dingen entsprechen, um so mehr können wir prophezeien, daß sie sich einer naturgemäßen Klassifikation nähere. Diese Überzeugung könnte der Physiker nicht rechtfertigen ..... es ist ein Glaube"[1]). Duhem sieht also, daß die „naturgemäße" Klassifikation ein Glaube ist; die Wissenschaft will aber vom Glauben getrennt sein und ein Glaubensbekenntnis kann doch nicht ein Postulat der Wissenschaft werden.

Andere Anhänger der Machschen Schule unterscheiden nicht einmal zwischen Wissen und Glauben und postulieren die Existenz der Welt unabhängig vom Bewußtsein schlechthin. Kleinpeter sieht den „Zweck der Physik in der Nachbildung der Tatsachen in Gedanken. Erstere sind uns gegeben, letztere sind eine Willkürschöpfung unseres Geistes"[2]). „Zwischen Natur und Geist spricht sich eine Analogie aus, ohne die in letzter Linie eine Naturwissenschaft überhaupt unmöglich wäre"[3]). Der Mensch „vermag den Naturerscheinungen gegenüber nur die Rolle eines Zuschauers einzunehmen"[4]). Noch schärfer drückt sich Petzoldt aus: „So gewiß wir der Welt Existenz unabhängig von und vor jedem Bewußtsein zuschreiben müssen, so wenig darf die Frage nach den Qualitäten dieser unabhängigen Welt gestellt werden"[5]).

Wir sehen, daß bei allen diesen Autoren ein ganzes metaphysisches System postuliert wird und wenn Petzoldt die „Welt an sich" annimmt, so ist nicht einzusehen, warum diese „Welt an sich" keine „Qualitäten an sich" haben sollte, wie es z. B. Frischeisen-Köhler, von ganz anderen philosophischen Voraussetzungen ausgehend, annimmt, wenn er sagt, daß wir „den Qualitäten denselben Realitätswert, wie den Dingen unserer Erfahrung, d. h. eine vom empirischen Individuum unabhängige Existenz innerhalb der gemeinsamen Erfahrungswelt zu-

1) Duhem, a. a. O. S. 30f.

2) H. Kleinpeter, „Die Erkenntnistheorie der Naturforschung der Gegenwart". Leipzig 1905, S. 113.

3) Ebenda S. 116.

4) Ebenda S. 123.

5) J. Petzoldt, „Das Weltproblem". Leipzig 1912, S. 198.

schreiben" müssen [1]). Für Kleinpeter existiert die Welt und der Geist: der Geist hat die Welt nur nachzubilden, indem er sich ein Bild „willkürlich schöpft" [2]). Ja noch mehr, die Willkür geht soweit, daß wir unser physikalisches Weltbild nach bestimmten Gesetzen ordnen, wo wir doch nur das Recht haben, uns auf die „Gewohnheit" zu berufen. „In der Erwartung, daß unter gleichen Verhältnissen gleiches sich ereignet, ist eine weitere Voraussetzung mit eingeschlossen, die, über die Gleichförmigkeit und Regelmäßigkeit des Naturablaufes. Irgendein Zwang für dieselbe besteht ja nicht; die Natur könnte so regellos sein, daß eine Abbildung derselben in Gedanken sich als unmöglich herausstellen würde. Tatsächlich ist es nach den bisherigen Erfahrungen nicht so; wir wissen nicht, ob sie es auch künftig sein wird, und haben jedenfalls kein Recht es zu verlangen; wir erwarten es nur so" [3]).

Die „Welt an sich" bleibt uns unbekannt, wir können von ihr nichts Bestimmtes aussagen und es ist ein glücklicher Zufall, daß wir, nach den bisherigen Erfahrungen, eine gewisse Regelmäßigkeit beobachtet haben; jeden Augenblick kann es aber anders werden und zwar nicht, daß wir die schon vorhandenen Gesetze abzuändern genötigt wären, sondern alle Gesetzmäßigkeit kann überhaupt aufhören.

Um dieser Konsequenz zu entgehen, denkt sich H. Hertz das physikalische Weltbild folgendermaßen: „Wir machen uns innere Scheinbilder oder Symbole der äußeren Gegenstände, und zwar machen wir sie von solcher Art, daß die denknotwendigen Folgen der Bilder stets wieder die Bilder seien von den naturnotwendigen Folgen der abgebildeten Gegenstände. Damit diese Forderung überhaupt erfüllbar sei, müssen gewisse Übereinstimmungen vorhanden sein zwischen der Natur und unserem Geiste .... Die Bilder, von welchen wir reden, sind unsere Vorstellungen von den Dingen. Sie haben mit den Dingen die eine wesentliche Übereinstimmung, welche in der Erfüllung der genannten Forderung liegt, aber es ist für ihren Zweck nicht nötig, daß sie irgendeine weitere Übereinstimmung mit den Dingen haben" [4]). Somit ist die Welt des Physikers ein nur nach Denkgesetzen sich richtendes Bild und alle Einzelheiten des Bildes müssen irgendwelchen, uns unzugänglichen Einzelheiten der „Welt an sich" entsprechen. Unser

1) Frischeisen-Köhler, „Wissenschaft und Wirklichkeit". Leipzig 1912. S. 457.

2) Erinnert nicht dieser Standpunkt an den frommen Okkasionalismus?

3) Kleinpeter, a. a. O. S. 120.

4) H. Hertz, „Prinzipien der Mechanik". Leipzig 1894. S. 1f.

Bild verhält sich also zu der eigentlichen Welt, wie etwa die Projektion eines Körpers auf eine Ebene zu dem Körper selbst. In unserm Bilde werden wir jetzt Gesetzmäßigkeiten aufdecken können und diese Gesetzmäßigkeit wird weder zufällig, noch willkürlich sein. Somit ist die Schwierigkeit, von welcher früher die Rede war, beseitigt und die Gesetze haben eine allgemeine Gültigkeit. Aber jetzt tritt etwas Neues hinzu: wie das Bild dem Gegenstande an sich entsprechen soll, so muß jetzt die „Denknotwendigkeit" der „Naturnotwendigkeit" entsprechen, und, wenn die „Denknotwendigkeit" sich in Gesetzmäßigkeit äußert, so muß auch irgendeine entsprechende Ordnung in der „Welt an sich" vorhanden sein, deren „Notwendigkeit" in die Ebene unseres Bildes (auf irgendeine für uns unbekannte Weise) transformiert, die Gesetzmäßigkeit ergeben soll. Die Gesetzmäßigkeit unserer Welt der Erscheinungen wird zwar begründet, aber durch ein Postulat der Ordnung in der „Welt an sich", in welcher die Gegenstände „naturnotwendige Folgen" haben müssen. Also durch ein neues metaphysisches Postulat. denn es wird angenommen, daß die „Welt an sich" nicht nur aus Gegenständen besteht, sondern, daß diese „Gegenstände" irgendwie „notwendig" geordnet sind. Beweisen läßt sich so etwas natürlich nicht, denn der Begriff des „Dinges an sich" bedeutet doch gerade, daß es für das Bewußtsein unzugänglich ist. Alle Aussagen werden unbedingt Spekulationen sein, oder auf Glauben beruhen, gerade das, was wir in der Wissenschaft vermeiden wollen.

Viel vorsichtiger verfährt Becher, indem er die Voraussetzungen, die für unser Erkennen unvermeidlich sind, aufsucht. Zu solchen Voraussetzungen gehören, nach ihm, das Erinnerungsvertrauen, außerbewußte Realitäten (Welt an sich), Regelmäßigkeitsvoraussetzung u. a. m. Doch kommt er durch eingehende Analyse dieser Voraussetzungen zu dem Schluß, daß „es schließlich dabei bleibt, daß sie unbeweisbar sind und rein auf Glauben beruhen, auf dem natürlichen Glauben des gesunden Menschenverstandes"[1]). Dieser bringt ihn aber auch zu einer Anerkennung der Zeitlichkeit der transzendenten Außenwelt, der Behauptung, daß „das Bewußtsein-Transzendente Unterschiede, Veränderungen einschließen muß"[2]), ja sogar, daß „jeder Körper einen mehr oder weniger einfachen Verband transzendenter Besonderheiten oder Eigenschaften bildet"[3]) u. a. m. Dadurch geht aber die kritische

1) E. Becher, Naturphilosophie („Kultur der Gegenwart", Teil III; Abt. 7, Bd. 1). Leipzig und Berlin 1914. S. 108.

2) Ebenda S. 173.

3) Ebenda S. 195.

Fragestellung ganz zugrunde und es entsteht eine ganz gewöhnliche Bilder- oder „Zeichentheorie".

Diese Reihe könnte nach Belieben verlängert werden, es wird aber zweckmäßiger sein, sich mit dem Angeführten zu begnügen und die Ursache zu suchen, warum all die angeführten Theorien, so verschieden sie auch sind, immer schließlich metaphysische Behauptungen enthalten. Worin besteht nun der gemeinsame Kern all dieser Theorien? Sie alle stimmen in der Behauptung einer Welt unabhängig vom Bewußtsein überein, ja nicht nur einer Welt schlechthin, sondern einer Welt von Gegenständen, von Dingen. Diese Behauptung ist aber sicher unzulässig, wenn wir fern von jeder Metaphysik bleiben wollen. Denn wie kann von der im Prinzip unbekannten Welt bekannt sein, daß sie aus vielen Dingen besteht, daß in ihr irgendeine Ordnung herrscht, daß sie die Fähigkeit besitzt, diese Naturnotwendigkeit in unseren Geist zu projizieren usw.? Die Postulierung von Gegenständen an sich, welche unabhängig vom Bewußtsein existieren sollen, läuft schließlich auf die alte aristotelische Ontologie hinaus [1]), und es kann gegen sie alles das vorgebracht werden, was gegen Aristoteles und seine Metaphysik eingewendet werden kann. Und mögen Mach und seine Anhänger sich noch so sehr gegen den Substanzbegriff sträuben, so zweifeln sie trotzdem doch nicht an der „Welt an sich", und was für eine andere Form soll diese Welt haben, als eine substantielle?

Es kann aber die Frage auftauchen: vielleicht ist es unvermeidlich, daß ein jedes physikalisches Weltbild auf bestimmte metaphysische Voraussetzungen sich stützen muß? Vielleicht ist es unmöglich, ohne irgendwelche metaphysische Postulate hier ins klare zu kommen? Vielleicht ist das Streben, sich von der Metaphysik loszusagen, undurchführbar? Uns erscheint es in der Tat so, solange die Physik als „die Lehre von den allgemeinen Eigenschaften der Naturkörper" [2]) und allgemeiner die Naturwissenschaft als die Lehre von der Natur als Ding aufgefaßt wird. Denn darauf kommt es schließlich bei allen angeführten Theorien hinaus, ganz gleich, ob sie „Sinnesempfindungen verknüpfen", oder „naturgemäße Klassifikationen" vornehmen,

---

1) Es ist sehr bezeichnend, daß O. Külpe, welcher dieser „positivistischen" Richtung sehr nahe steht, in einem Aufsatz „Zur Kategorienlehre" (Sitzber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 1915, Abh. 5 S. 55) offen ausspricht: „Jedenfalls haben wir es hier mit einer Rückkehr zur aristotelischen Auffassung der Kategorien zu tun".

2) H. Helmholtz, „Vorlesungen über theoretische Physik". Leipzig 1903, Bd. 1, Abt. 1, S. 3.

oder auch Bilder konstruieren. Gesetzt den Fall, die Wissenschaft hat die naturgemäße Klassifikation vollendet, so können wir aus unserem Katalog alle Eigenschaften der Körper ablesen und damit wäre der Inhalt unseres Katalogs auch erschöpft. Denken wir uns, unsere Bilder seien vollendet, und wir hätten irgendein Kriterium darüber zu urteilen, so hätten wir im Grunde auch nichts anderes, als die Bilder der Eigenschaften der Gegenstände. Wenn man aber nach den Eigenschaften der Körper fragt, so postuliert man implicite die Körper, steht also unvermeidlich auf dem metaphysischen ontologischen Boden [1]).

Die Frage wird „statisch" gestellt: was ist Natur, was ist die Lehre von der Natur; und da muß man irgendwo den Anfang machen, man muß von irgendeinem Punkt ausgehen, der unbeweisbar ist, man kann ohne irgendein Postulat nicht auskommen. Stellt man aber die Frage „dynamisch", die Frage, wie wird Natur möglich, wie kommt die Naturlehre, die Physik zustande, d. h. aus welchen logischen Voraussetzungen baut sie sich auf, so braucht man nichts zu postulieren als das Faktum der Wissenschaft, und die erste „statische" Fragestellung wird als Spezialfall erscheinen, wie die Statik als Spezialfall der Dynamik erscheint. Nicht nach der Entstehung oder dem Wesen der Natur ist hier zu fragen, sondern nach den Bedingungen ihrer Objektivität. Man darf nicht die Natur schlechthin postulieren, sondern muß von der Tatsache ausgehen, daß Naturwissenschaft existiert, und ihre Möglichkeit begründen. Diese Fragestellung ist nicht neu. Schon Kant hat sie in voller Klarheit aufgestellt und von den Neukantianern wurde sie stark und mit Erfolg verfochten. Ja man kann sogar sagen, daß sie auf die Begründer der modernen Naturwissenschaft, Galilei und Kepler, zurückführt. Leider ist aber gerade in der naturwissenschaftlichen Literatur in diesem Punkte die „Dynamik" noch zu sehr von der „Statik" in den Hintergrund gedrängt. Die nachstehenden Ausführungen wollen den Versuch machen, diese Fragestellung den naturwissenschaftlichen Kreisen etwas näher zu bringen.

2. Die Einheit als oberster Grundsatz der exakten Naturwissenschaften.

Bevor wir aber an die nähere Präzisierung dieser hier angedeuteten Fragestellung herantreten, wenden wir uns zur Physik selbst.

---

1) Dementsprechend meint H. Baerwald („Über das Wesen des Naturgesetzes", Heidelberg 1914, S. 17), welcher auf einem „realistischen" Standpunkt steht: „So wird es auch stets neben der Physik eine Metaphysik geben. So sehr man zugeben mag, daß im Laufe der Zeit die Grenzen

um zu sehen, wie die Möglichkeit einer derartigen Fragestellung sich in ihrer Geschichte allmählich vorbereitet. Betrachten wir nämlich die Entwicklung der Physik, so finden wir, daß das ganze Gebiet zunächst nach den Sinnesempfindungen eingeteilt ist. Diese Einteilung entspricht einer Periode, wo die großen Zusammenhänge noch nicht klar hervorgetreten sind und wo es allein galt, Beobachtungen zu sammeln und zu gruppieren. Aber schon die Erscheinungen des Magnetismus und der Elektrizität paßten in diese Einteilung nicht, da wir doch keinen elektrischen oder magnetischen Sinn besitzen; auch ist die scharfe Trennung zwischen Optik und Wärmelehre undurchführbar. Die Physik, welche von dem ganz gewöhnlichen Anthropomorphismus ausgegangen ist, und welche nach diesem Prinzip der Einteilung überhaupt von der Physiologie, und zwar speziell von der Physiologie der Sinne schwer zu trennen wäre, hat diese Einteilung verworfen und jetzt haben wir nur zwei große, sich gegenüberstehende Gruppen von Erscheinungen: entweder ist es die Physik des Äthers und die Physik der Materie, oder es ist die Mechanik und die Elektrodynamik, die gegenüber gestellt werden. Aber auch diese Einteilung ist rein provisorisch und kann nicht genau durchgeführt werden, da eine Reihe von Erscheinungen sowohl in das eine, als auch in das andere Gebiet eingeordnet werden kann. „Die Signatur der ganzen bisherigen Entwicklung der theoretischen Physik ist eine Vereinheitlichung ihres Systems, welche erzielt ist durch eine gewisse Emanzipation von den anthropomorphen Elementen, speziell den spezifischen Sinnesempfindungen“ [1]).

Alle neueren fundamentalen Gesichtspunkte in der Physik bringen große Gruppen von Erscheinungen zusammen und ermöglichen eine gemeinsame Behandlung: so das Prinzip der Erhaltung der Energie, das Prinzip der kleinsten Wirkung und der Begriff der „irreversiblen Prozesse“, die bereits jeden anthropomorphen physiologischen Charakter abgestreift haben.

Hier tritt die einzelne Erscheinung ganz zurück, aber nicht um zu verschwinden, sondern um mit anderen Erscheinungen in innigere Verknüpfung zu treten und aus dieser Verknüpfung erst voll begriffen zu werden. Die Besonderheit wird nicht ausgelöscht und vermindert,

zwischen beiden sich zugunsten der ersteren verschieben werden, so kommt es dem Unendlichen gegenüber doch auf ein Mehr oder Weniger nicht an; das Dasein der Metaphysik ist ewig.“

1) M. Planck, „Die Einheit des physikalischen Weltbildes“ S. 8.

sie wird nicht nur erhalten, vielmehr noch vertieft, denn das Allgemeine ermöglicht im Besonderen neue Seiten aufzudecken. Es ist genau wie in der Mathematik, wo ein allgemeiner Ausdruck alle möglichen Einzelwerte implicite in sich enthält und doch vom Speziellen nichts verloren geht. Das Allgemeine und das Besondere sind in der Naturwissenschaft nur scheinbar sich ausschließende Begriffe, denn das Allgemeine ist stets an dem Besonderen orientiert und auf es gerichtet, ebenso wie das Besondere nur durch das Allgemeine seine vollinhaltliche Bedeutung erst erlangt und so der Bestimmung zugänglich wird. Das Besondere ist stets Problem und in der fortschreitenden Bestimmung des Besonderen durch das Allgemeine, das Gesetz, hebt sich der Gegensatz dieser Begriffe in eine Korrelation auf, indem das Besondere die Aufgabe des Allgemeinen darstellt und nur das Allgemeine die Bestimmung des Besonderen ermöglicht. „Das Allgemeine und das Gesetz gehen beide auf das Einzelne ...... Die Forschung wird allerwege vor die Frage gestellt, ob und wie das Einzelne ein Gesetz darstelle .... Denn sie muß das Einzelne erforschen: ebenso muß sie für das Einzelne das Gesetz finden“ [1]).

Wenn Rickert[2]) meint, daß „die Naturwissenschaft schließlich darauf hinauskommt, daß alle Wirklichkeit im Grunde genommen ein und dasselbe ist, also gar nichts Individuelles mehr enthält“, so würde er nur dann recht haben, wenn die naturwissenschaftlichen Begriffe sich in der Tat nach der alten scholastischen Lehre bilden würden, nach der ein Begriff je allgemeiner und umfangreicher er wird, desto ärmer und dürftiger der Inhalt erscheint; wenn also die allgemeineren Begriffe in der Naturwissenschaft durch Weglassen von speziellen Eigenschaften der einzelnen Erscheinungen zustande kämen, d. h. wenn sie sich nach der sogenannten Begriffspyramide aufbauen würden.

Die physikalischen Begriffe aber und überhaupt alle physikalischen Theorien enthalten je allgemeiner sie werden, desto mehr Spezialfälle, nichts wird weggelassen, vielmehr kommt immer Neues hinzu, welches

1) H. Cohen, „Logik der reinen Erkenntnis“. 2. Aufl. Berlin 1914, S. 522f. Vgl. auch K. Laßwitz, „Geschichte der Atomistik“ Leipzig 1890, Bd. I, S. 45: „Die Theorie vermag ihre innere Wahrheit und Berechtigung nur nachzuweisen, indem sie bis zum einzelnen Ereignis herabsteigt und den Einzelverlauf der Erscheinung gesetzlich garantiert, so daß keine Unbestimmtheit über die Wirkung des Allgemeinen mehr statthat; ..... das Gesetz hat seine Bestimmung in der Individualisierung, der es zugänglich ist.“

2) H. Rickert, „Die Grenzen der naturwissenschaftlichen Begriffsbildung“. Tübingen 1913, S. 194.

in dem einen oder anderen speziellen Falle auch nicht vorzukommen braucht (dann ist eben die betreffende Eigenschaft oder Größe = 0). Der Begriff Energie z. B. ist keine Abstraktion von den einzelnen Energieformen, elektrischer, chemischer, thermischer usw., sondern enthält sie alle zugleich, indem er eine besondere Art von Gesetzmäßigkeit bezeichnet, die in allen einzelnen Formen der Energie sich kundgibt. Stünde dieser Begriff nicht weit vom Gipfel der Pyramide, so könnte man nie auch nur einen einzelnen Fall aus ihm ableiten, denn in ihm müßte weniger enthalten sein, als in einem spezielleren Begriff: der Umfang kann doch bei der Begriffspyramide nur auf Kosten des Inhaltes wachsen. Bei den physikalischen Begriffen dagegen wächst der Umfang mit dem Inhalt zugleich. Denn darin besteht ja das Eigentümliche der physikalischen Begriffe, daß sie stets eine Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck bringen, nicht aber Wesenheiten zu ihrem Inhalt haben, und daß „außerhalb von Beziehungen es für die Wissenschaft keine erkennbare Wirklichkeit gibt“[1]). Die immer allgemeiner werdenden Begriffe also, zu welchen die Physik im Laufe ihrer Entwicklung aufsteigt, bedeuten somit, daß die Physik zu immer allgemeineren Gesetzen gelangt, welche eine Verknüpfung von verschiedenen Erscheinungen ermöglichen, und ihr Ziel ist, die durchgängige Einheit der Natur herzustellen.

Es ist sehr bemerkenswert, daß dieses Ziel für die Physik einerseits von Giordano Bruno und Lionardo da Vinci und andererseits von Kepler und Galilei aufgestellt wurde. Diese Begründer der modernen Physik haben aber auch weiter eingesehen, daß der Begriff der Natur mit dem Begriff der Naturwissenschaft zusammenfällt. „Die Wissenschaft — aber — beginnt erst, wo das Bewußtsein herrschend wird“, meint Kepler und darum beschäftigen sie sich alle mit erkenntnistheoretischen Fragen. Und das Gemeinsame all ihrer Untersuchungen ist die scharfe Kritik an der aristotelischen Ontologie; diese Kritik führte sie zu dem Ergebnis, daß „das wahre und innerliche“ Wesen der Dinge zu erforschen ein „eitles und vergebliches Bemühen“ ist (Galilei) und daß „das Objekt des Wissens nicht von außen stammt, sondern konstruktiv nach Gesetzen des Denkens erschaffen ist“ (Kepler). Das ist es aber, was Hertz unter „Denknotwendigen Folgen der Bilder“ versteht: unsere wissenschaftlichen „Bilder“ müssen den Gesetzen des Denkens folgen. Nur muß bei Hertz

1) H. Poincaré, „Wissenschaft und Hypothese“, übersetzt von F. und L. Lindemann. Leipzig 1906, S. XIII.

zwischen dem „Denknotwendigen“ und dem „Naturnotwendigen“ eine gewisse Korrespondenz bestehen, denn er denkt sich die Natur ontologisch, bei den Begründern der modernen Naturlehre fallen aber beide Begriffe zusammen. Denn die Natur ist kein Ding oder Organismus, sondern sie „ist nichts anderes als die Kraft, die den Dingen eingepflanzt ist und das Gesetz, nach dem sie ihren eigenen Lauf vollenden. Erkennbar im strengen Sinne ist niemals das Naturding, sondern die Natur, als der einheitliche Grund und die universale Regel, auf der alle besonderen Erscheinungen beruhen“ (Giordano Bruno). Die Frage wird gestellt, ob die Dinge oder die Beziehungen, Relationen, das Objekt der Wissenschaft sein sollen, und wird entschieden im letzteren Sinne beantwortet. Eine Erscheinung erklären, heißt nicht ihre „wahre Natur“ zu ergründen, sondern sie unter eine feste Regel, ein Gesetz zu bringen. Die Natur ist somit kein Aggregat von Einzelwahrnehmungen, sondern ein System von Gesetzen, welches sich in bestimmte (und zwar mathematische) Relationen fassen läßt.

Dieser Standpunkt pflanzt sich durch die ganze Entwicklung der Physik fort und gelangt zu immer klarerer Formulierung. Vor allem ist es Robert Boyle, der den Gedankengang von Kepler und Galilei weiterführt. „Wenn wir sagen, daß die Natur handelt, so meinen wir damit nicht sowohl, daß ein Vorgang kraft der Natur, als vielmehr, daß er gemäß der Natur vonstatten geht. Die Natur ist hier also nicht als eine distinkte und abgesonderte Tätigkeit, sondern gleichsam als die Regel oder vielmehr als das System der Regeln zu betrachten“ [1]). Und obwohl seine Anschauungen sonst stark von der Metaphysik und Theologie beeinflußt sind, tritt dennoch der neue Gesichtspunkt klar zutage. Die vollständige Trennung der Naturwissenschaft von der Theologie und Metaphysik bringt erst Newton und in dieser rein negativen Leistung besteht seine wahre philosophische Größe.

Mit Newton aber erhielt die neue Methodik der Physik so feste Stützen, daß die Naturwissenschaftler überhaupt auf jede philosophische Begründung dieser Methodik verzichten zu können glaubten. Dieser Verzicht war vielmehr, wie es sich bald herausstellte und wie wir schon früher angedeutet haben, die Anpassung des physikalischen Weltbildes an die Philosophie des „gesunden Menschenverstandes“. Und so ist es erklärlich, daß allmählich der reine Empirismus fast ganz ohne Kampf in die Naturwissenschaft seinen Eingang hielt. Der Empirismus jedoch,

1) Zitiert nach E. Cassirer, „Erkenntnisproblem“, Bd. 2, S. 433.

der frei von jeder Metaphysik zu sein vermeint, geht aber tatsächlich von einer ganz primitiven Metaphysik aus. Und so kam es, daß die Naturwissenschaftler, die in den von Newton gewiesenen Bahnen zu schreiten glaubten, wieder einer neuen Metaphysik, der empiristischen, zum Siege in den Naturwissenschaften verhalfen.

Für die Philosophie hingegen mußten die neuen Grundlagen und die Voraussetzungen der exakten Wissenschaften, wie sie von Galilei bis Newton aufgestellt wurden, ein Problem bilden; es galt sie auf ihren philosophischen Inhalt hin systematisch zu prüfen. Dieses Problem ist es eben, welches das Grundproblem der Kantischen „Kritik der reinen Vernunft" bildet, und mit Hilfe seiner transzendentalen Methode versucht er es in der Weise zu lösen, daß er die logischen Prinzipien für die Möglichkeit der Naturwissenschaft aufstellt. „Das Prinzip und die Norm der transzendentalen Methode ist der schlichte Gedanke: solche Elemente des Bewußtseins seien Elemente des erkennenden Bewußtseins, welche hinreichend und notwendig sind, das Faktum der Wissenschaft zu begründen und zu befestigen", sagt der Begründer der neukantianischen Marburger Schule H. Cohen [1]). Über diese Prinzipien muß sich die Naturwissenschaft klare Rechenschaft geben, um zur vollen Einsicht über ihre Aufgaben und Ziele zu gelangen.

Nun ist es selbstverständlich, daß wir im Rahmen dieser Untersuchung nicht in die Einzelheiten der Kantischen kritischen Philosophie eingehen können und nicht einmal die letzten Ergebnisse ihrer verwickelten Gedankengänge mit jener wünschenswerten Vollständigkeit zur Darstellung bringen können, wie es nur in einer speziellen Abhandlung möglich wäre. Aber auch das Wenige, das wir hier von der kritischen Philosophie wiedergeben wollen, muß, wie wir hoffen, mindestens andeuten, wie nahe sowohl die Kantische Problemstellung, als auch sein Lösungsversuch zu den methodologischen Anschauungen der Begründer der modernen Naturwissenschaft stehen und wie Kant durch die systematische Durchführung seiner Methode frei von jeder Metaphysik und unabhängig von aller Psychologie sich zu halten weiß. Dabei halten wir uns überall an die Auslegung Kants, wie sie in aller Schärfe von der Marburger Schule herausgearbeitet worden ist [2]).

1) H. Cohen, „Kants Theorie der Erfahrung", 2. Aufl. Berlin 1885, S. 77.

2) Vgl. besonders: H. Cohen, „Kants Theorie der Erfahrung", 2. Aufl. Berlin 1885; P. Natorp, „Die logischen Grundlagen der exakten Wissenschaften". Leipzig 1910; E. Cassirer, „Das Erkenntnisproblem in der Philosophie und Wissenschaft der neueren Zeit". 2. Aufl. Berlin 1911, Bd. 2. Buch 8.

Den Ausgangspunkt Kants bildet das Faktum der mathematischen Naturwissenschaft und ihr sicherer Entwicklungsgang. Nun ergibt aber eine einfache Überlegung über den Inhalt der mathematischen Naturwissenschaft, daß in ihr unzweifelhaft Elemente enthalten sind, deren Geltungswert den aller rein empirischen Verallgemeinerungen weit übersteigen und mit deren Aufhebung das ganze System in sich zusammenfallen würde. Vor allem ist es die reine Mathematik, deren Anwendung auf die Naturwissenschaft gerade das Wesentlichste an ihr ist im Gegensatz zum blinden Tasten aller früheren Wissenschaft. Die mathematischen Sätze sind aber gerade von einer derartigen Gewißheit und Allgemeingültigkeit, wie sie nie ein aus der Erfahrung abgeleiteter Satz zu haben vermag; denn alle rein erfahrungsmäßigen Erkenntnisse können ja von einer späteren Erfahrung sowohl bestätigt, als auch widerlegt werden. Dagegen ist es ein ganz sinnloser Gedanke durch Beobachtung und Experiment feststellen zu wollen, daß 2×2 „in der Tat" $= 4$ ist, oder vielleicht auch nicht.

Nun ist es allerdings richtig, daß sowohl der Einzelne, als auch die gesamte Menschheit im Laufe ihrer Entwicklung aus verschiedenen Anlässen, rein zufälliger oder empirisch bedingter Natur, diesen oder jenen derartiger Sätze zur Entdeckung bringen; „daß alle unsere Erkenntnis mit der Erfahrung anfange, daran ist gar kein Zweifel", sagt Kant gleich zu Beginn der Einleitung in die „Kritik der reinen Vernunft", er fährt aber bald darauf fort: „Wenn aber all unsere Erkenntnis mit der Erfahrung anhebt, so entspringt sie darum doch nicht eben aus der Erfahrung"[1]). Sollen also in unserer Erkenntnis solche Elemente enthalten sein, die nicht aus der Erfahrung entspringen, so können sie ihren Grund nur im Denken haben. Und so erhebt sich in ihrer großen Tiefe die schwerwiegende und für die ganze Kantische Philosophie entscheidende Frage, mit welchem Recht solche reinen Denkerzeugnisse den Anspruch erheben, für die Erfahrung gültig und auf sie anwendbar zu sein. Würden wir nun, mit dem Empirismus und überhaupt mit jeder ontologischen Betrachtungsweise der Naturforschung eine „Welt an sich" gegenüberstellen, und dieser, vom Denken gänzlich unabhängigen Welt gar eine ihr innewohnende Gesetzmäßigkeit zuschreiben wollen, wie es manche der früher erwähnten Autoren tun, dann würde es in der Tat unverständlich sein, daß die reinen Erzeugnisse des Denkens so genau mit den Tatsachen der Erfahrung übereinstimmen, oder es müßte ein fortwährendes Wunder bedeuten. Wo

1) Kant, „Kritik der reinen Vernunft". 2. Aufl. S. 1.

wäre dann aber die Grenze zwischen Physik und Theologie zu ziehen? Somit bleibt nur noch der einzige Ausweg übrig: man muß sich zu der Grundansicht des kritischen Idealismus entschließen, daß auch die Welt als Natur nur ein Begriff des erkennenden Bewußtseins ist. Und wenn Kant die Natur als „die Gesetzmäßigkeit in Verknüpfung der Erscheinungen"[1]) definiert, so wiederholt er im Grunde nur einen Satz, der schon den großen Begründern der modernen Naturwissenschaft einleuchtete.

Nun ist das, was allgemein „Gesetzmäßigkeit der Natur" heißt, im Grunde nichts anderes, als die Vereinheitlichung eines Mannigfaltigen unter einen bestimmten Gesichtspunkt. Dabei ist es in jedem Naturgesetz leicht zwischen dem spezifischen Inhalt der Beziehung, die das Gesetz formuliert, und der allgemeinen Form, unter welche diese Beziehung gebracht wird, zu unterscheiden. Wenn wir z. B. den Satz aussprechen: alle Körper dehnen sich bei Erwärmung aus, so haben wir hier einerseits eine ganz bestimmte Beziehung zwischen der Größe des Körpers und der Wärme hergestellt, andererseits aber diese Beziehung in die Form einer kausalen Verknüpfung gebracht. Indessen ist diese Kausalform nichts weniger, als in den Erscheinungen gegeben: was wir beobachten können, ist höchstens ihre Aufeinanderfolge: die Kausalform ist somit nur eine Verknüpfungsweise des Denkens, eine synthetische Erkenntnisfunktion. Und jetzt erst kann der wahre Sinn der idealistischen Grundansicht verständlich werden, daß die Natur vom Denken abhängt, indem „die Gesetzmäßigkeit in *Verknüpfung der* Erscheinungen" durch synthetische Erkenntnisfunktionen zustande kommt. Ja noch mehr, nicht nur als Inbegriff der von der Erfahrung unabhängigen Erkenntnisformen ist die Natur ein Erzeugnis des erkennenden Bewußtseins, sondern auch die Natur, als Gegenstand gedacht, kann, wenn man das ganze System dieser Erkenntnisarten übersieht, nichts anderes bedeuten.

Dieses System der Erkenntnisfunktionen, oder das System der Kategorien, wie Kant sie nennt, auf dessen nähere Begründung wir hier selbstverständlich verzichten müssen, baut sich aus vier Grundarten des vereinheitlichenden Bewußtseins auf, deren jede eine weiter nicht zurückführbare Grundrichtung aller möglichen Beurteilungen des zu erkennenden Gegenstandes darstellt[2]). Als solche Gesichtspunkte

---

1) Kant, „Prolegomena", herausgegeben v. Schulz, S. 100.

2) Auf das Verhältnis zwischen Kategorie und Grundsatz im Kantischen System gehen wir hier nicht ein, da wir hier auch das Problem von

betrachtet Kant die Quantität, Qualität, Relation und die Modalität mit ihren je drei Stufen. So zerfällt z. B. die Modalität in die drei Kategorien der Möglichkeit, Wirklichkeit und Notwendigkeit, die Relation — in die der Substanz, Kausalität und Wechselwirkung usw. Durch das Aufzeigen des Systems der Kategorien, d. h. der synthetischen Grundfunktionen des erkennenden Bewußtseins, erhält Kant eine feste Stütze zur Auflösung der letzten Frage nach der Möglichkeit der mathematischen Naturwissenschaft. Ihr Sinn kann nicht mehr zweideutig sein: die Frage nach der Möglichkeit der Naturwissenschaft ist gleichbedeutend mit der Frage nach der Objektivität der Naturerkenntnis, insofern als eine vom Bewußtsein unabhängige Natur geleugnet wird. Die Objektivität wird gewährleistet einerseits durch die Allgemeingültigkeit der synthetischen Grundfunktionen des vereinheitlichenden Bewußtseins, und andererseits dadurch, daß ihr System für die Konstruierung des Gegenstandes notwendig und hinreichend ist.

In der Tat ist es möglich nachzuweisen, daß dieser Gegenstand, sofern wir den allgemeinen Charakter seiner Gegenständlichkeit ins Auge fassen, nichts anderes voraussetzt, als eben dieses System der Kategorien. Zunächst sind es die Kategoriengruppen der Quantität und Qualität mit ihren je drei Stufen, welche die Größe, die Zahl, sowie die räumliche und zeitliche Ordnung konstruieren; sie reichen aber für die Mathematik und die Mechanik nicht aus: es muß die dritte Kategoriengruppe, die Relation, hinzutreten, welche die Einführung der Gleichungen und Funktionen für die Mathematik, der Masse und der Kraft für die Mechanik ermöglicht. Die Mathematik liefert unmittelbar gewisse Sätze, indem sie ganz unabhängig von aller Erfahrung nach rein logischen Gesetzen verfährt und auch ihr Gegenstand ein Erzeugnis des reinen Denkens ist. Die n-dimensionale Geometrie z. B. ist ebenso gewiß, wie die drei-dimensionale, obwohl sie sogar nicht anschaulich ist. Oder, wenn Gauß z. B., experimentell prüfen wollte, ob die Summe der Winkel eines Dreiecks wirklich zwei Rechten gleich ist, so hat er im Prinzip nicht den geometrischen Satz, sondern die Genauigkeit seiner Instrumente geprüft. Auch die reine analytische Mechanik ist keine Erfahrungswissenschaft, da auch ihre Sätze unabhängig von ihrer Anwendbarkeit auf die Erfahrung abgeleitet werden.

Durch die angeführten drei Kategoriengruppen ist der Gegenstand eigentlich konstruiert, denn die Kategorien der Kausalität und Wech-

Anschauung und Denken unerörtert lassen müssen. Vgl. hierzu insbesondere Cohen, a. a. O. Kap. XII.

selwirkung geben die logische Möglichkeit für die durchgängige Verknüpfung der verschiedenen Elemente in eine Einheit, und die Kategorie der Substanz ermöglicht die Verselbständigung dieser Elemente. Damit ist aber das fruchtbare Feld der Erfahrung noch nicht erreicht: diesem so konstruierten Gegenstande fehlt noch die Bezogenheit auf die Wirklichkeit, was erst durch den neuen hinzukommenden Gesichtspunkt der Modalität geschieht, welcher mit der Möglichkeit und Notwendigkeit zugleich auch die Wirklichkeit, als ein eigenartiges Verhältnis des Gegenstandes zum Bewußtsein erkennt. Erst diese vierte Kategoriengruppe führt uns eigentlich in die Erfahrungswelt hinein und vollendet erst die Gegenständlichkeit des Erkennens, denn „im Denken ist der Gegenstand Begriff, in der Erfahrung erst ist der Begriff des Urteils ein Gegenstand“ [1]. Die Erfahrung bezieht sich auf die Wirklichkeit, das bloße Denken ist aber von ihr ganz unabhängig. Erst diese vierte Kategoriengruppe ermöglicht daher den Übergang von der reinen Mathematik und Mechanik zur Physik, deren Charakter gerade in der Bezogenheit auf die Wirklichkeit besteht. Die mathematische und naturwissenschaftliche Gesetzmäßigkeit ist im Grunde dieselbe und daher ist es möglich, die physikalischen Gesetze in mathematische Form zu kleiden. Die Kategorien, die die Mathematik und Mechanik ermöglichen, sind notwendige, aber noch nicht hinreichende Bedingungen für die Möglichkeit der Physik. Wenn man die Physik als eine messende Wissenschaft bezeichnet, so ist es, natürlich, richtig, aber ungenügend: das Messen, Operieren mit Größen ist für die Physik unentbehrlich, ihren Inhalt erschöpft dies jedoch nicht. Wenn dem so wäre, dann würde die Physik alles ihres spezifischen Inhaltes beraubt sein. Sie würde, wie die Mathematik, ein System reiner Vernunftwahrheiten darstellen, die Einzigkeit der Natur könnte aber ihr nicht verbürgt sein.

Die drei ersten Kategoriengruppen (Quantität, Qualität und Relation, mit ihren je 3 Stufen) konstruieren den Gegenstand und sie würden auch für eine beliebige Anzahl von Bildern im Hertzschen Sinne genügen; in der Naturwissenschaft aber wird aus den beliebig vielen Bildern, die bloße Möglichkeiten darstellen, eines herausgesucht, welches, als mit der „Wirklichkeit“ übereinstimmend, beurteilt wird. Was ist aber das Kriterium dieser Wirklichkeit? Diese Frage scheint müßig zu sein für die gewöhnliche Ansicht, nach der alles „wirklich“ ist, was uns unmittelbar in der Sinneswahrnehmung gegeben ist. Ver-

1) H. Cohen, a. a. O. S. 143.

suchen wir aber von dieser, scheinbar gegebenen „Wirklichkeit“ alles das wegzudenken, was, wie wir jetzt wissen, auf Rechnung der Bewußtseinsfunktionen zu setzen ist, wie z. B. die Quantität als extensive Größe, die Qualität als Intensität usw., ja schließlich selbst die Räumlichkeit und Zeitlichkeit, was bliebe dann noch von dem Inhalt unserer Empfindung, oder von der „Erscheinung“, wie sie Kant auch nennt, übrig? Nichts, als das Unbestimmte schlechthin, ein Etwas, noch zu Bestimmendes, das X der Erkenntnis. Dieses X bedeutet also nur eine Frage, sie zeigt bloß eine Möglichkeit der Wirklichkeitsbeurteilung an, indem sie den Gegenstand der Bestimmung gleichsam nach außen projiziert. „Indessen ist wohl zu beachten, daß das Äußere, welches die Empfindung projiziert, immer nur ein äußeres Bewußtsein ist, nicht etwa eine äußere Welt oder Natur“ [1]).

In dieser Projektion besteht auch die große positive Leistung der Empfindung für die Erkenntnis, da in letzter Linie alle empirischen Naturgesetze nichts anderes zum Inhalt haben, als die fortschreitende Determination des durch die Empfindung angezeigten X der Erkenntnis [2]). Wenn also mit der Empfindung nur die Frage nach der Wirklichkeit entsteht und die Wirklichkeitsbeurteilung nur eine Beantwortung dieser Frage bedeuten soll, so erhält das Problem des Wirklichkeitskriteriums einen vollinhaltlichen Sinn.

Entsprechend seiner allgemeinen Tendenz sucht Kant die Lösung dieses Problems in der Wissenschaft und in ihren allgemeinen logischen Voraussetzungen. Wenn die Wirklichkeit ausschließlich und allein die Wirklichkeit der wissenschaftlichen Erkenntnis sein soll, so kann nur der jeweilige Stand dieser Erkenntnis, d. h. das gesamte wissenschaftliche System, oder „die Gesamtheit der Erfahrung“ das einzige Kriterium dieser Wirklichkeit darstellen. Eigentlich entscheiden wir auch im täglichen Leben, wenn wir irgendeine Tatsache bezweifeln, nicht anders als durch Zuhilfenahme anderer Tatsachen, indem die gesamte Natur in ihrem gesetzmäßigen Zusammenhange vorausgesetzt wird. Es ist somit klar, daß dieser Begriff der Wirklichkeit nicht etwas Gegebenes bedeutet, sondern die sich stetig entwickelnde und immer tieferer Durchbildung gewärtige Gesamtanschauung von der Natur, wie sie die Wissenschaft liefert.

1) H. Cohen, a. a. O. S. 489.

2) Vgl. hierzu Johannes Paulsen, „Das Problem der Empfindung“ Gießen 1907, S. 79: „Die Empfindung ist nicht so sehr gegeben, als aufgegeben. In der Empfindung wird die Wirklichkeit zum Problem der Bestimmung durch die Erkenntnis.“

Darin liegt schon eigentlich auch der Hinweis auf die nächste Modalitätsstufe, die Notwendigkeit, denn es ist „nur die Art der Bezugnahme auf die bestimmten Gesetze, welche das Notwendige vom Wirklichen scheidet“ [1]). Beurteilen wir eine Tatsache als Tatsache, so erscheint sie, obwohl mit der Gesamtheit der Erfahrung übereinstimmend, dennoch in ihrer Konkretheit als rein zufällig und, in diesem Sinne, bloß **wirklich**; betrachten wir dagegen dieselbe Tatsache nicht mehr als einzelne Wirklichkeit, sondern als Spezialfall eines allgemeinen Gesetzes, so steigert sich das Wirkliche zum **Notwendigen**. „Das allgemeine Gesetz bestimmt so sehr das Notwendige als solches, daß das Notwendige selbst zum Konkretum des Gesetzes wird“ [1]). Indessen bildet auch diese Notwendigkeit keinen endgültigen Abschluß, da sie sich doch auf empirische Gesetze bezieht, und daher kann sie sich wieder in gewissem Sinne in eine bloße Möglichkeit verwandeln.

Diese Auffassung der Modalität bringt auch zum Ausdruck, daß die Wissenschaft, welche sich in diesen drei Modalitätsstufen fortbewegt, einen Prozeß darstellt, welcher prinzipiell nicht als abgeschlossen gedacht werden kann. Woher stammt nun dieser Prozeßcharakter der naturwissenschaftlichen Forschung? Die Antwort liegt nahe, wenn wir bedenken, daß die Naturwissenschaft letzten Endes auf die Wirklichkeit, die Konkretheit, bezogen ist. Die Wirklichkeit ist aber, wie wir bereits gesehen haben, eine durch den Stand der wissenschaftlichen Forschung bedingte Antwort auf die vom Bewußtsein sich selbst gestellte, durch die Empfindung „angezeigte“ Frage, die das noch zu Bestimmende, das X der Erkenntnis zum Inhalt hat. Da dieses X ein notwendiger Bestandteil der Erkenntnis ist, indem nur es allein die Konkretheit verbürgt, so ist Erkenntnis nicht anders möglich, als dadurch, daß dieses X erhalten bleibt. Folglich muß die Wissenschaft, sofern sie überhaupt Erkenntnis ist, ein Prozeß sein, und zwar ein unendlicher. Das wissenschaftliche System, das auf die Bestimmung dieses unendlich fernen Zieles, auf das X der Erkenntnis gerichtet ist, ist in stetiger Entwicklung begriffen, das Ziel selbst aber bleibt stets unerreichbar und unwandelbar, und insofern kann es auch als das „Ding an sich“ bezeichnet werden. Daß dieses „Ding an sich“ nicht gegeben ist, braucht kaum noch erwähnt zu werden. Aus einem Gegenstande hat es sich in eine **Aufgabe** verwandelt. „Die Natur ist nicht gegeben, sondern aufgegeben“ und darum verwandelt sich auch zugleich die Naturerkenntnis in eine unendliche Aufgabe, deren stufenweise fort-

[1]) Cohen, a. a. O. S. 497.

schreitende Auflösung den letzten Sinn der wissenschaftlichen Entwicklung bedeutet. Und nur dann hätten wir das Recht, die Natur als an sich seiend, als „Ding an sich" zu denken, wenn die Wissenschaft endgültig abgeschlossen wäre, denn dann erst würde ihr System mit dem „Dinge an sich" zusammenfallen. Aber dieser Gedanke einer Erkenntnis, die nichts mehr zu erkennen hätte, ist schon in sich widerspruchsvoll. Es ist wie mit einer unendlichen Reihe: je weiter wir fortschreiten, desto geringer ist der Unterschied zwischen der erreichten Partialsumme und dem Grenzwerte; der Grenzwert aber selbst, in unserem Falle das „Ding an sich", ist aus der Reihe selbst nie zu erreichen.

Daher kommt es auch, daß alle Ergebnisse der Naturwissenschaft einen gewissen Relativismus in sich einschließen. Wenn die Physik „Atome", als substantielle Elemente, annimmt, so stellt sie sich darunter keineswegs etwas prinzipiell „Unteilbares" vor, es ist bloß ein Ansatz für den gegebenen Stand der Wissenschaft, um mit Hilfe eines fixierten Ausgangspunktes die Gesamtheit der Erfahrung zu überschauen: die Elemente der Substanz sind nichts anderes, als das Bezugssystem der Relation, „fundamentum relationis". In dem Moment, wo die Teilbarkeit der Atome nachgewiesen ist, stürzt das wissenschaftliche Gebäude nicht zusammen, sondern es verschiebt sich nur der Ansatzpunkt: und wenn die Physiker jetzt Elektronen als kleinste unteilbare Teilchen annehmen, so ist es in dem Sinne zu verstehen, daß sie nur für die erreichte Entwicklungsstufe der Wissenschaft unteilbare Teilchen sind, prinzipiell können sie aber einen noch so komplizierten Bau in sich bergen, ohne daß sich etwas im gegenwärtigen physikalischen Weltsystem zu ändern braucht. „Der Inhalt des Atombegriffes hat als veränderlich zu gelten, während die Funktion, die ihm zukommt, den jeweiligen Stand der Erkenntnis zu fixieren und auf seinen prägnantesten gedanklichen Ausdruck zu bringen, allerdings beharrt. Nur der Ansatzpunkt der Anwendung verschiebt sich, das Verfahren der Einheitssetzung selbst aber bleibt konstant . . . Die neue inhaltliche Einheit, die wir fixieren, ist stets nur der Ausdruck des relativ höchsten und umfassendsten Gesichtspunktes der Beurteilung für den Inbegriff der physikalischen Dinge und Vorgänge überhaupt" [1]).

So gewinnen wir erst das richtige Verständnis sowohl für den apriorischen Charakter der logischen Grundfunktionen, als auch für die Relativität der empirischen Naturgesetze. Diese wie jene haben wir

1) E. Cassirer, „Substanzbegriff und Funktionsbegriff", Berlin 1910, S. 214 f.

kennen gelernt nicht nur als einander nicht widersprechend und ausschließend, sondern vielmehr als einander ergänzend und fordernd. Denn darauf ging die transzendentale Methode ja aus: das Faktum der Wissenschaft voraussetzend, wollte sie ihre Möglichkeit in dem notwendigen Zusammenhange des allgemeingültigen Bewußtseins begründen und diesen Zusammenhang wiederum, als System von notwendigen und hinreichenden Bedingungen für die Möglichkeit der Erfahrung dartun. Die Wissenschaft erweist sich somit nicht nur als Voraussetzung der transzendentalen Methode, sondern auch als das sichere Kriterium für die Richtigkeit ihrer Anwendung.

Dieser Zusammenhang wurde aber nachgewiesen, als ein System der logischen Grundfunktionen, deren jede als synthetische Vereinheitlichung des Mannigfaltigen bestimmt wurde, und die daher alle insgesamt die Einheit des Bewußtseins zu ihrem obersten Prinzip haben. Es wäre indessen ein großes Mißverständnis, dieses oberste Prinzip als ein psychologisches Seelenvermögen, oder gar noch als irgendein metaphysisches Wesen denken zu wollen, denn die Psychologie ist doch eine Einzelwissenschaft, die dieses Prinzip und alles, was aus ihm folgt, als Grundlage ihrer Methoden voraussetzen muß; und was die metaphysische Hypostasierung betrifft, so hieße es die ganze Absicht der transzendentalen Methode verkennen, wollte man den logischen Grundfunktionen und ihrem obersten Grundsatz die Prädikate des „Seins" und der „Substanz" beilegen [1]).

Aus diesem richtig gefaßten Begriff des Bewußtseins folgt aber unmittelbar, daß die Natur als Gegenstand des Bewußtseins nichts anderes, als die „Einheit der Natur" darstellen kann; denn ist das oberste Prinzip des Bewußtseins die Einheit des Bewußtseins, und ist die Natur nur ein Erzeugnis der synthetischen Grundfunktionen, so muß sie als „Einheit" gedacht werden. Und die Wissenschaft von der Natur kann kein anderes Ziel haben als die Verknüpfung der Naturerscheinungen zu einer durchgängigen Einheit. Und so wird „durch die Einheit des Bewußtseins in der Einheit des Gesetzes die Einheit des Gegenstandes konstituiert" [2]).

1) Als ein krasses Beispiel eines derartigen, leider weit verbreiteten gänzlichen Mißverstehens der Kantischen Methode möge hier E. Study, „Die Realistische Weltansicht und die Lehre vom Raume", Braunschweig 1914, erwähnt sein. So wird die Kantische Philosophie als „anthropomorphe und anthropozentrische" (S. 33) abgewiesen, oder als „Qui pro quo von Empirismus und Psychologie" hingestellt (S. 31) u. a. m.

2) P. Natorp, „Allgemeine Psychologie nach kritischer Methode". Tübingen 1912, S. 205.

3. Die Struktur der Physik.

Die kritische Philosophie hat, wie wir gesehen haben, das Faktum der exakten Naturwissenschaft zur Voraussetzung und dasselbe Faktum soll ihr auch als Kriterium dienen. Es muß daher sowohl im philosophischen, als auch im physikalischen Interesse liegen, die Aufgaben und Methoden der Physik, wie sie sich in der von jeder Philosophie unabhängigen Praxis gestalten, näher ins Auge zu fassen.

Am einfachsten wird es wohl sein, wenn wir uns ins Laboratorium begeben und zusehen, wie diese Praxis ihre Erfolge erntet. Wir greifen ein Paar beliebige Versuche heraus und wollen an ihnen das Verfahren des Physikers studieren. Da uns hier nur die Methode interessiert, wird es wohl gestattet sein, bei dieser Beschreibung sich nicht streng an das Historische zu halten. Als Beispiele wählen wir das Wiensche Verschiebungsgesetz und die Absorption der Kathodenstrahlen.

Das Wiensche Verschiebungsgesetz besagt, daß das Produkt aus der absoluten Temperatur und der Wellenlänge einer schwarzen Strahlung, welche das Maximum der Energie aussendet, konstant ist; mit anderen Worten, verschiebt sich diese Wellenlänge bei steigender Temperatur nach dem violetten Ende des Spektrums hin. Dieses Gesetz soll geprüft werden. Zu diesem Zwecke wird ein „schwarzer Körper" hergestellt, indem eine Hohlkugel mit einer kleinen Öffnung, z. B. durch elektrische Heizung, auf eine bestimmte Temperatur gebracht wird, die während eines Versuches konstant bleiben muß. Die Strahlung, die aus der kleinen Öffnung in der Kugel ausgeht, wird untersucht. Da es auf die spektrale Zerlegung ankommt, muß die Strahlung, z. B. durch ein Flußspatprisma geschickt werden und nun wird in einem kleinen Wellenbereich die Energie mit einer Thermosäule oder bolometrisch gemessen an einem Galvanometer mit Spiegel und Skala. Der Versuch wird für eine bestimmte Temperatur ausgeführt, dann wird die Temperatur geändert und der Versuch wird bei dieser neuen Temperatur wiederholt usw. Ergibt nun das Produkt aus den verschiedenen Temperaturen und den zugehörigen Wellenlängen mit der maximalen Energieausstrahlung ungefähr dieselbe Zahl, so ist die experimentelle Prüfung des Gesetzes erbracht. Ähnliche Versuche wurden ausgeführt und die Richtigkeit des Gesetzes steht jetzt außer jedem Zweifel.

Bei dem zweiten Versuch ist die Fragestellung eine umgekehrte, obwohl, wie wir später sehen werden, nicht prinzipiell verschiedene: während im ersten Versuch ein Gesetz experimentell geprüft werden

sollte, wird hier umgekehrt aus einem Experiment auf eine gesetzmäßige Beziehung geschlossen. Kathodenstrahlen werden in einer Vakuumröhre mit Hilfe eines Induktors erzeugt; sie werden durch ein kleines Lenardfenster aus der Röhre herausgelassen und ihr Verhalten den Körpern gegenüber wird untersucht, z. B. durch Fluoreszenzwirkung auf einen Schirm, photometrisch oder auch elektrometrisch, indem die Eigenschaft der Kathodenstrahlen, Elektrizitätsträger zu erzeugen, benutzt wird. Es ergibt sich dabei, daß alle Körper, selbst Gase, für die Kathodenstrahlen als „trübe Medien“ zu betrachten sind und daß die Absorption, obwohl absolut für alle Körper verschieden, doch auf die Masseneinheit bezogen für alle Körper gleich ist. Daraus wird das „Massenproportionalitätsgesetz“ erschlossen und die Durchdringlichkeit der Atome. Ja selbst über die Konstitution der Atome können weitgehende Schlüsse gezogen werden. Diese Schlüsse können geprüft werden und haben bis jetzt immer die Prüfung bestanden.

Betrachten wir diese Versuche etwas näher. Da fällt zunächst ihre Kompliziertheit auf: eine Menge von Apparaten ist aufgestellt, welche zunächst mit der Frage nichts zu tun haben. Da ist ein Galvanometer, ein Fernrohr, eine Skala, eine Thermosäule, ein Prisma, eine Hohlkugel, Akkumulatoren, Induktionsapparat, Luftpumpe, Glasröhren, Schirme usw. Wenn die Physik nichts anderes zu erfüllen hätte, als die Beobachtungen zu beschreiben, so müßte sie im ersten Falle etwa so verfahren: „An einer genau angegebenen Stelle ist eine Hohlkugel aufgestellt, die durch Drähte mit Gefäßen verbunden ist, in welchen sich Bleiplatten in Schwefelsäure befinden; in einer gewissen, angegebenen Entfernung von dieser Hohlkugel befindet sich ein Stück Flußspat, welches die Form eines Prismas hat, usw.“ Nachdem die Beschreibung der Anordnung fertig ist, kommt der Versuch. „Er besteht darin, daß ich an einem Faden ziehe und, wenn ich früher in der Öffnung an dem Rohr die Zahl, z. B. 50, gesehen habe, sehe ich jetzt 40. Der Faden wird wieder freigelassen und in der Öffnung erscheint wieder die Zahl 50. Ich verschiebe das Drähtchen aus zwei verschiedenen Metallen auf eine andere Stelle, ziehe wieder am Faden, sehe in die Öffnung des Rohres hinein und lese die Zahl 35 ab, usw.“ Es wird aber natürlich keinem Physiker einfallen, das Experiment so zu beschreiben. Er wird sich natürlich Fachausdrücke bedienen, wie Galvanometer, Fernrohr, Spektrum, Thermosäule usw. Die Beschreibung des Physikers würde also ungefähr lauten: „Ich nehme einen schwarzen Körper, welchen ich elektrisch heize, zerlege seine Strahlung mit Hilfe des Prismas, bringe meine Thermosäule an verschiedene

Stellen des Spektrums und beobachte die Galvanometerausschläge; im ersten Fall sind es 10 Skalenteile gewesen, im zweiten 15." Dies ist aber nichts anderes, als eine Übersetzung aus einer Sprache in eine andere. Und so stellt sich auch wirklich H. Poincaré die wissenschaftliche Tatsache vor: „Die wissenschaftliche Tatsache ist nur die rohe Tatsache, in eine bequeme Sprache übersetzt"[1]). „Welcher Unterschied besteht nun zwischen dem Wortlaut einer rohen und dem einer wissenschaftlichen Tatsache? Es ist derselbe Unterschied, wie zwischen dem Wortlaut einer rohen Tatsache in der französischen Sprache und dem Wortlaut derselben Tatsache in der deutschen Sprache. Der wissenschaftliche Wortlaut ist die Übersetzung des rohen Wortlautes in eine Sprache, die sich vor allem dadurch vom gewöhnlichen Französischen oder gewöhnlichen Deutsch unterscheidet, daß sie von einer weit geringeren Anzahl von Personen gesprochen wird"[2]). „Alles, was der Gelehrte an einer Tatsache erschafft, ist die Sprache, in der er sich ausdrückt"[3]).

Gesetzt es sei dem so, dann könnte der oben beschriebene Versuch doch nie das Wiensche Verschiebungsgesetz ergeben. Zu diesem Zwecke ist doch noch etwas erforderlich, und zwar die Interpretation des Versuches[4]). Natürlich ist das Wort „Galvanometer" ein Fachausdruck und in diesem Sinne existiert eine „physikalische" Sprache. Aber das Wort „Galvanometer" kann man ins gewöhnliche Deutsch oder Französisch nur dann übersetzen, wenn man in der gewöhnlichen Sprache die Theorie der Elektrizität vorbringen will: der physikalische Begriff des Galvanometers ist erst mit dieser Theorie zusammen klar und bestimmt; ohne diese Theorie ist es nichts als ein System von Spulen und Magneten. Und, wenn wir aus unserem Versuch das Wiensche Gesetz finden wollen, müssen wir die gesamte Physik eigentlich implicite voraussetzen, die gesamte Optik, Elektrizität und Wärmelehre.

Wenn wir den Versuch ausführen, müssen wir nachträglich Korrektionen vornehmen: dies ist ein ebenso unentbehrlicher Teil des Versuches, wie die Ablesung am Galvanometer selbst. Sie müßte absurd erscheinen, wenn wir bloß den Versuch zu beschreiben hätten. Die Korrektion erscheint aber als selbstverständlich für jeden, der den Versuch wirklich ausführt; denn manche systematische Fehler, die nur

1) H. Poincaré, „Der Wert der Wissenschaft", übers. von E. und H. Weber. Leipzig 1906, S. 174.

2) Ebenda S. 171.

3) Ebenda S. 176.

4) Vgl. hierzu P. Duhem a. a. O. S. 188–217.

durch Korrektion eliminiert werden können, können das ganze Resultat entstellen. Das Resultat ist indessen nur insofern richtig, als eine gewisse Erscheinung in das ganze System eingefügt ist. Ein einfaches Beispiel soll das erläutern. Ich messe mit einem gewöhnlichen Thermometer die Temperatur einer Flüssigkeit. Zu diesem Zweck habe ich nichts anderes zu tun, als mit einem Fernrohr den Stand des Quecksilbers in meinem Thermometer abzulesen. Die auf diese Weise erhaltene Temperatur wäre aber natürlich falsch, wenn ich nicht weniger als sieben Korrektionen vornehmen würde, und zwar die Kaliberkorrektion, die Korrektion auf den Gradwert, auf den inneren und äußeren Druck, auf die Änderung des Eispunktes, auf den herausragenden Faden und, endlich, die Korrektion auf das Gasthermometer. Erst nachdem alle diese Korrektionen gemacht sind, habe ich die Temperatur der Flüssigkeit bestimmt. Dies bedeutet aber, daß ein Versuch erst dann ausgeführt ist, wenn alle theoretisch möglichen Einflüsse oder Zusammenhänge berücksichtigt sind. Eigentlich ist die Temperatur gemessen, wenn ich alle physikalischen Erscheinungen berücksichtigt habe. Habe ich das gemacht, so hat meine Aussage über die Temperatur der Flüssigkeit nur dann Sinn, wenn ich stillschweigend voraussetze, daß zumindest die ganze Thermodynamik mit ihrem Temperaturbegriff richtig ist. Mit anderen Worten, ein jedes Experiment hat nur dann Sinn, wenn es im Zusammenhange mit der gesamten Physik behandelt wird [1]).

Man kann dagegen einwenden, daß bei dieser Auffassung das Experiment und die Theorie über den Haufen geworfen werden. Die Bestimmung des Wienschen Verschiebungsgesetzes gehört in die Theorie, und experimentell ist bloß die Temperaturbestimmung der Strahlung und ihre Energieverteilungskurve. Das Experiment soll nicht mit der Theorie verwechselt werden, sondern nur mit der gewöhnlichen Beobachtung in Vergleich gebracht werden. Demgemäß unterscheidet Wundt zwischen Wahrnehmung, Beobachtung und Experiment. „Die Beobachtung unterscheidet sich von der Wahrnehmung dadurch, daß mit der Beobachtung schon jene Fragestellung an die Natur beginnt . . . Jeder Beobachtung liegt die Frage nach dem Wie der Erscheinungen zugrunde; beim Experiment schreitet die Fragestellung bis zum Warum fort" [2]).

1) Nur diesen methodischen Sinn haben auch die sogenannten „Kontrollversuche".

2) W. Wundt, „Logik", Stuttgart 1907, Bd. II, S. 358.

Diese Einteilung mag praktisch ihre Bedeutung haben, logisch ist sie aber kaum exakt. Denn sofern wir einer Wahrnehmung bewußt werden, steckt in ihr schon implicite das „Wie" der Beobachtung und zwischen der Beobachtung und dem Experiment besteht logisch überhaupt kein Unterschied. Alles was das Experiment im Vergleich mit der gewöhnlichen Beobachtung leistet, ist bloß die künstliche Herstellung von geeigneten Bedingungen für die Beobachtung. „Das Experiment ist imstande die gewöhnlichen Mängel der Beobachtung zu verbessern; es soll passende und fruchtbare Beobachtungen anstatt der unpassenden und unfruchtbaren schaffen, die sich von selbst bieten. Aber es würde verkehrt sein, ihm noch ein anderes mystisches Verdienst außer diesem zuzuschreiben. Es ist nicht der Beobachtung gegenüber eine neue Methode der Erkenntnis, sondern lediglich ein Vorbereitungsmittel, um das herzustellen, dessen Beobachtung für uns wichtig ist" [1]).

Die Frage nach dem „Warum" steckt im Experiment ebensowenig, wie in der Beobachtung, oder sie steckt vielmehr in ihnen beiden, denn keine Beobachtung und kein Experiment haben irgendeinen Wert für die Erkenntnis, solange sie isoliert dastehen. Eine Erscheinung ist nur dann erkannt, der Erfahrungsbeweis erst dann erbracht, wenn es gelungen ist, die Erscheinung in Zusammenhang mit anderen zu bringen. „Das Experiment erschöpft zwar nicht den Erfahrungsbeweis, aber stellt ihn in schärfster Zuspitzung. Das Experiment antwortet stets auf eine voraus gestellte Frage, das heißt, entscheidet eine voraus hypothetisch gesetzte Möglichkeit" [2]) und insofern wird das Experiment mit der zweiten Modalitätsstufe, die wir als die Kategorie der Wirklichkeit kennen gelernt haben, in Zusammenhang gebracht. Erst die dritte Modalitätsstufe, die Notwendigkeit, bringt den vollen Erfahrungsbeweis, indem sie die betreffende Tatsache als Spezialfall einem Gesetze unterordnet; und insofern bekommt erst hier eigentlich die Frage nach dem „Warum" ihre Beantwortung. Im physikalischen Versuch ist es aber unmöglich, die Trennung scharf durchzuführen, denn, wie wir gesehen haben, hängt hier alles so eng zusammen, daß die Isolierung eine rein begriffliche ist. Schon der Gebrauch des einfachsten Instrumentes wird erst möglich, nachdem die Interpretation der Anordnung erfolgt ist; ohne die Elektrizitätslehre können wir die Tangentenbussole nicht anwenden; selbst der Gebrauch der Lupe wird erst er-

1) H. Lotze, „Logik". Leipzig 1912, S. 367. Als solches Vorbereitungsmittel muß auch die „experimentelle Isolierung" einer Erscheinung aufgefaßt werden.

2) P. Natorp a. a. O. S. 89.

möglicht, wenn wir wenigstens die geometrische Optik und die Erscheinungen der Aberration kennen.

Obwohl somit das ganze System aufs engste zusammenhängt, wäre es trotzdem ein Irrtum anzunehmen, daß, wenn wir aus dem Gesamtsystem irgendeine Folgerung rein begrifflich ableiten, sie deshalb allein auch schon richtig sei; denn die Naturwissenschaft hat es mit empirischen Urteilen zu tun, und zwar mit synthetischen. Das Reich der Empirie ist aber, wie wir wissen, das Herrschaftsgebiet der Modalität und daher muß jede neue physikalische Feststellung deren drei Stufen durchlaufen. So wird z. B. bei der Ermittlung des Verschiebungsgesetzes ein neuer Zusammenhang als möglich gesetzt, er wird als wirklich gefunden und in die gesamte Strahlungstheorie als notwendig eingeordnet. Was würde es bedeuten, wenn das Experiment das Wiensche Gesetz nicht bestätigen sollte? Es würde nur aussagen, daß irgend etwas falsch ist, entweder in der Anordnung des Versuches, oder in der Ableitung des Gesetzes aus der Theorie, ja es könnte die ganze Theorie in Frage gestellt werden, wenn sie auch noch so konsequent durchgeführt wäre. Vollziehe ich eine neue Synthese, so ist sie aus diesem Grunde allein noch nicht wirklich; wenn sie formal folgerichtig ist, ist sie nur möglich. Die formale Logik ist bloß ein negatives Kriterium der Wahrheit. Wenn ein Satz formal logisch nicht richtig abgeleitet ist, so kann er nicht mit den Tatsachen übereinstimmen, soweit die Voraussetzungen bestehen bleiben. Ist er aber formal richtig, so ist er noch nicht wahr, solange er von der Erfahrung nicht bestätigt ist. Das Perpetuum mobile zweiter Art wäre formal logisch aus dem Satz von der Erhaltung der Energie wohl ableitbar, aber es bleibt trotzdem eine Unmöglichkeit. Denn die formale Logik verfährt nach dem Satz des Widerspruches, welcher der oberste Grundsatz der Analyse ist[1]). Die Analyse aber wirkt, nach einem alten Wort, wie eine Lupe, welche die Teile des gesehenen Objekts auseinanderrückt, aber durchaus nichts Neues an ihm hervorbringt. Wir haben aber etwas Neues konstruiert, in unserm Beispiel die Abhängigkeit des Energiemaximums im Spektrum von der Temperatur: wir haben ein synthetisches Urteil gebildet. Und weil die Wissenschaft dauernd, nach einem bezeichnenden Ausdruck von Cassirer, „neue Kategorien der Beurteilung“ schafft, können ihr formal logische Kriterien nicht genügen.

1) Vgl. hierzu Kant, „Kritik der reinen Vernunft“. Zweite Auflage, S. 189 ff.

Dieses letzte Ergebnis wollen wir an der Hand des zweiten, oben beschriebenen Versuchs näher erläutern. Die Kathodenstrahlen waren schon lange bekannt und man bemühte sich, sie ganz im Sinne der oben dargelegten Methode in das schon bekannte System einzuordnen. Da kamen zwei Erscheinungsgruppen in Frage: entweder sind die Kathodenstrahlen eine optische Erscheinung, oder sie sind materielle Teilchen. Nachdem es aber entschieden war, daß sie weder das eine, noch im eigentlichen Sinne das andere sind, sondern daß sie etwas ganz Besonderes darstellen, da entstand von neuem die Frage, wie verhalten sich diese eigenartigen Strahlen in Gegenwart von Materie, und es stellte sich heraus, daß sie von Materie absorbiert werden. Damit war aber die Frage nicht gelöst; die neue Eigenschaft der Körper Kathodenstrahlen zu absorbieren, mußte quantitativ gefaßt werden: jeder Körper erhielt eine neue Konstante. Oder, mit anderen Worten, es wurde eine neue Kategorie der Beurteilung geschaffen, von welcher aus (wie von allen früheren) alle Körper beurteilt werden müssen. Praktisch bedeutet dies, daß ein neuer Begriff oder eine neue Skala der Beurteilung (Absorptionskoeffizient für Kathodenstrahlen) definiert wurde. Ist diese neue Vergleichsskala aber eingeführt und mit einer anderen (der Masse) kombiniert, so kommt ein neues Gesetz zustande (das Massenproportionalitätsgesetz).

Was ist nun von diesem Standpunkte aus eigentlich ein physikalischer Körper: nichts anderes als ein Inbegriff einer Reihe von Konstanten, von denen eine jede ihn in Zusammenhang bringt mit allen anderen durch je eine Vergleichsskala, eine Kategorie der Beurteilung. „Das einzelne Ding ist für den Physiker nichts anderes, als ein Inbegriff physikalischer Konstanten: außerhalb dieser Konstanten besitzt er keine Möglichkeit und keine Handhabe, die Besonderheit eines Objekts zu bezeichnen. Wir müssen dem Gegenstand ein bestimmtes Volumen und eine bestimmte Masse, ein bestimmtes spezifisches Gewicht, eine bestimmte Wärmekapazität, eine bestimmte elektrische Leitungsfähigkeit usf. zusprechen, um ihn von anderen Objekten zu unterscheiden und ihn einer festen begrifflichen Klasse einzuordnen. Die Messungen, die hierzu erforderlich sind, aber setzen voraus, daß das Moment, unter dem die Vergleichung erfolgt, zuvor in begrifflicher Strenge und Genauigkeit erfaßt ist.“ Daraus folgt aber, daß „die physikalische Zerlegung des Gegenstandes in die Gesamtheit seiner numerischen Konstanten keineswegs gleichbedeutend ist mit der Zerfällung eines sinnlichen Dinges in die Schar seiner sinnlichen Merkmale: sondern es sind neue und eigenartige Kategorien der Beurteilung, die hinzugebracht werden müssen, um diese

Gliederung zu vollziehen ... Aus einer Summe von Eigenschaften wird das „Ding“ jetzt zu einem mathematischen Inbegriff von Werten, die im Hinblick auf eine Vergleichsskala fixiert sind. Die verschiedenen physikalischen Begriffe bestimmen jeder für sich eine derartige Skala und ermöglichen somit eine immer innigere Verknüpfung und Zuordnung der Elemente des Gegebenen. Das Chaos der Eindrücke formt sich in ein System von Zahlen; aber diese Zahlen erhalten ihre Benennung und somit ihre spezifische Bedeutung erst aus dem Inhalt der Grundbegriffe, die als allgemein gültige Maßstäbe theoretisch festgelegt sind“ [1]).

Wir sehen somit, daß die Physik durch Bildung neuer Kategorien der Beurteilung fortschreitet, d. h. durch Schaffung neuer Beziehungen unter den Erscheinungen. Die Erscheinungen sind aber diesen Beziehungen nicht ebenbürtig, denn erst durch die verschiedenen Beziehungen erlangen die Erscheinungen eine wissenschaftliche Bedeutung. Ein Stück Gold z. B. hat physikalisch nur den Sinn, daß das Gold in verschiedene Beziehungen zu anderen Körpern und Erscheinungen gebracht werden kann. Daher kommt es auch, daß eine einzige materielle Konstante überhaupt erst dann Sinn hat, wenn sie auf irgendeine angenommene empirische Einheit „bezogen“ ist; das spezifische Gewicht des Goldes ist 19,2, wenn das des Wassers gleich 1 ist. Und wollen wir nun das Gold physikalisch charakterisieren, so haben wir nichts anderes zu tun, als eine ganze Reihe von „Eigenschaften“ anzuführen, welche sich durch Konstanten ausdrücken müssen; die Konstanten stellen aber stets nur Beziehungen dar, die die „Eigenschaften der Körper in eine Reihe von Werten auflösen. Haben wir alle Konstanten angegeben, so ist auch der betreffende Körper physikalisch charakterisiert.

Diese Charakteristik aber ist im Prinzip nicht abgeschlossen, da es immer möglich ist, neue Kategorien der Beurteilung zu bilden, die für diesen Körper neue Konstanten liefern werden; so im oben behandelten Fall der Kathodenstrahlen: die neue Erscheinung der Absorption der Kathodenstrahlen ist eine neue Beziehung zwischen Körpern und Strahlen, die sich in einer Reihe von Konstanten ausdrückt, und das Gold muß nunmehr näher charakterisiert werden, als der Körper, mit dem Absorptionskoeffizienten für Kathodenstrahlen gleich etwa 15000, wenn der für Luft gleich 1 ist.

So gewinnen wir den Begriff eines physikalischen Körpers als

1) E. Cassirer, „Substanzbegriff und Funktionsbegriff“, S. 196 f.

Inbegriff von Konstanten und, abgesehen von diesen Konstanten, ist der Körper nichts anderes, als das „Etwas“, worauf wir unsere Beurteilungen beziehen. Diese Beziehungen können wir in Reihen von Konstanten ausdrücken, indem wir etwa jedem Körper die ihm zugehörenden Konstanten zuschreiben, oder jeder Beziehung alle Körperkonstanten. Die Gesamtheit dieser Konstanten wird uns unsere Kenntnis von den Körpern liefern. Dadurch aber, daß jede Beziehung eine Reihe von Konstanten für alle Körper liefert, werden alle Körper in einen Zusammenhang, in eine Einheit gebracht. Es ist dies die Beziehung, die wir früher als Kategorie der Substanz kennen gelernt haben, und die einzelnen Körper vertreten hier das fundamentum relationis. Diese Vereinheitlichung wird durch jede einzelne Relation, „Eigenschaft“, gewährleistet; die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der Beziehungen aber, in die jeder Körper eingehen kann, bringt es mit sich, daß diese Vereinheitlichung immer tiefer und durchdringender wird.

Durch diese Vereinheitlichungsweise ist indessen unsere Kenntnis von der „Natur“ noch nicht erschöpft; wir kennen in der Physik noch eine andere, höhere Art von Beziehungen. Eine Menge Gases z. B. ist durch sein Volumen, Druck und Temperatur charakterisiert. Wir wissen jetzt, daß diese Begriffe bestimmte Kategorien der Beurteilung darstellen. Wir suchen nach den Beziehungen, welche diese verschiedenen Kategorien verbinden und kommen so zu dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz $pv = RT$. Was besagt dies? Es bringt zum Ausdruck, daß wir eine neue Erkenntnis gewonnen haben, indem wir eine neue Synthese aufstellten und ganz verschiedene, vorerst unabhängige Begriffe, wie Volumen, Druck und Temperatur vereinigt haben. Diese Vereinigung ist eine von der früheren prinzipiell verschiedene. Dort haben wir alle Körper unter verschiedenen Gesichtspunkten in Beziehung zueinander gebracht, wobei die einzelnen Begriffe jedoch unabhängig voneinander blieben; hier dagegen werden Begriffe vereinheitlicht, indem sie sich gegenseitig bedingen: es tritt hier die neue Kategorie der Wechselwirkung hinzu, die früher keine Rolle spielte.

Dabei ist noch zu beachten, daß die gegenseitige Bedingtheit, die Wechselwirkung, in der wissenschaftlichen Praxis immer die Kausalität zur unerläßlichen Vorstufe hat, denn jedes Gesetz wird so gebildet, daß die Änderung einer Größe in kausaler Abhängigkeit von einer andern bestimmt wird, und dann auch die letztere in ihrer Abhängigkeit von der ersteren, so daß zunächst zwei Kausalbeziehungen entstehen, ehe das Gesetz die Form der Wechselwirkung angenommen hat. Wesent-

lich ist noch, daß das Gesetz zunächst in unbestimmter Form auftritt; so wird in unserem Beispiel zunächst festgestellt, daß der Druck umgekehrt proportional dem Volumen des Gases und direkt proportional der absoluten Temperatur ist. Es bleibt noch ein Proportionalitätsfaktor übrig, eine Konstante, die erst bestimmt werden muß, um das Gesetz in Form einer Gleichung schreiben zu können. Es treten also auch bei den Gesetzen Konstanten auf und ihre Bedeutung müssen wir zunächst feststellen. Da ist vor allem zu bemerken, daß sowohl die Körperkonstanten, als auch die Gesetzeskonstanten Dimensionen haben. Es sind nicht reine Zahlen, sondern ein zahlenmäßiger Ausdruck für bestimmte Beziehungen, die in verschiedenen Begriffen, wie Dichte, Temperatur usf. gefaßt sind. Das Charakteristische für alle Konstanten ist das gewählte Maß; wenn ich angebe, die Dichte von Wasserstoff sei gleich 0,00008985 und 0,0695, so sind es unzulängliche, sich widersprechende Angaben: ich muß sagen, die erste Zahl ist auf Wasser, die zweite auf Luft als Einheit bezogen. Nun ist es bekannt, daß das gesamte Maßsystem, d. h. alle physikalischen Größen auf 3 willkürliche Einheiten bezogen werden können; die Dichte des Wasserstoffs ist genau gesagt $= 0,00008985$ g/cm^3, und ebenso ist es auch für jeden anderen physikalischen Begriff. Die reine Zahl hängt aber ganz von den Einheiten ab, die ich willkürlich wähle. Mit den Konstanten, die bei Gesetzen auftreten, steht es genau so: sie werden als bestimmte Zahlen, die von den drei Grundeinheiten abhängig sind, angegeben. Nur dadurch, daß wir den Druck, das Volumen und die Temperatur einheitlich messen, können wir sie in bestimmte Beziehung setzen (in Form einer Gleichung) und diese Beziehung, was ihren zahlenmäßigen Ausdruck betrifft, hängt ganz davon ab, was für Einheiten wir wählen. $R = \frac{p \cdot v}{T}$ wird natürlich ganz verschiedene Werte ergeben, je nachdem wie ich p, v und T messe. Die Konstante in einem Gesetz ist bloß der Ausdruck der durchgängigen Verknüpfung, welche allein es nur ermöglicht, verschiedene Begriffe in zahlenmäßige Beziehung zu setzen.

Dabei ist es auch möglich, daß in einzelnen Gesetzen die Konstanten mit den Dimensionen 0 auftreten, ja daß sie sogar gleich 1 gesetzt werden können: ihre Funktion bleibt doch gewahrt. Dasselbe gilt auch von den wenigen sogenannten „universellen" Konstanten, die dadurch charakterisiert sind, daß sie unabhängig von den besonderen Eigenschaften der Körper sind.

Somit unterscheiden sich die Konstanten, die bei Gesetzen auftreten, nicht von den Körperkonstanten, insofern sie durch Dimensionen

miteinander verknüpft sind, wie die Körperkonstanten untereinander auch. Trotzdem ist eine charakteristische Eigenschaft vorhanden, die sie von den Körperkonstanten unterscheidet. Jeder Begriff, der sich auf die Körper bezieht, ist gegeben durch eine Reihe von Konstanten und jede Reihe drückt also nur eine Beziehung aus. Die Gesetzeskonstanten treten aber nur bei Beziehungen auf, die eine Wechselwirkung zum Ausdruck bringen, nur bei physikalischen Gesetzen; und ihre Bedeutung besteht bloß darin, daß durch sie die Möglichkeit gegeben wird, die durchgehende Einheit der Erscheinungen herzustellen. Diese Konstanten bilden nichts prinzipiell Neues, nur ist ihre Funktion im Vergleich mit den gewöhnlichen Körperkonstanten eine andere: sie ermöglichen die Bildung von Gesetzen nach einem einheitlichen Gesichtspunkt.

Haben wir die verschiedenen „Kategorien der Beurteilung" durch Gesetze in verschiedene Beziehungen zueinander gebracht, dann setzt die Theorie ein, die den Zweck hat, die einzelnen Beziehungen, die früher in voneinander unabhängigen Gesetzen dargestellt waren, in Abhängigkeit von einer ihnen allen zugrunde gelegten Annahme zu bringen. Die Theorie geht von bestimmten Annahmen (Hypothesen) aus und leitet mit Hilfe bekannter Gesetze verschiedene Beziehungen für einen fingierten Fall ab. Dieser Fall wird aber so allgemein gehalten, daß die abgeleiteten Beziehungen leicht in Form eines Gesetzes gefaßt werden können. Somit treten die Beziehungen, die früher in Gesetzen ausgedrückt waren, als einfache Folgen der gemachten Annahmen auf. Die Theorie hat also dieselbe Funktion der Vereinheitlichung zu erfüllen, und die Gesamtheit der Erscheinungen, die sie umfaßt, wird zurückgeführt auf die Gesetze, die unter den Elementen, die in der Hypothese auftreten, nach der Kategorie der Wechselwirkung herrschen. So werden, z. B., das Boyle-Mariottesche Gesetz, die Diffusion, die innere Reibung usw. in der kinetischen Gastheorie als Spezialfälle einer Annahme über den Bau des Gases abgeleitet, indem die Gesetze der Mechanik auf eine bestimmte Anzahl der Moleküle mit einer bestimmten Masse, freien Weglänge usf. angewendet werden. Diese bestimmten Zahlen sind aber doch in einer allgemeinen Form gegeben, so daß jede Beziehung für jedes Gas gilt und dadurch die Form eines Gesetzes annimmt.

Wie wir aber schon früher gesehen haben, wird in der Praxis das Experiment, das Gesetz und die Theorie nicht streng voneinander zu trennen sein und logisch sind sie auch aufs engste miteinander verknüpft, ja es sind bloß verschiedene Stadien der Vereinheitlichung des Mannigfaltigen.

Damit wäre die Struktur der Physik in großen Umrissen schon angedeutet; auf alle noch so wichtige Einzelheiten glaubten wir hier verzichten zu müssen, um die wichtigsten, fundamentalen Momente dadurch schärfer hervortreten zu lassen. Bevor wir aber weiter fortschreiten, ist noch eine Frage zu berücksichtigen, die von prinzipieller Wichtigkeit ist: wir haben schon dauernd vorausgesetzt, daß die physikalischen Objekte meßbar sind, mit anderen Worten, daß sie Größen darstellen. Diese Frage müssen wir noch etwas näher betrachten.

Alles physikalische Geschehen spielt sich in den Anschauungsformen des Raumes und der Zeit ab; der bloße Raum und die bloße Zeit sind aber selbst nur Inbegriffe leerer Stellen, solange sie nicht durch „Etwas" besetzt sind, mögen wir dieses „Etwas" als Materie, Energie, oder anderswie bezeichnen. Es müssen also drei verschiedene Elemente vorhanden sein, um die Physik möglich zu machen. Von diesen sind die zwei ersten (Raum und Zeit) begrifflich unveränderlich, da auf sie erst jede Veränderung bezogen werden muß [1]. Dies kommt daher, daß wir nur durch die Zeitform das Mannigfaltige im Hintereinander, durch die Raumform — im Nebeneinander ordnen können. Und da unsere Beobachtung sich somit auf die zeitliche Veränderung im Raume bezieht, so muß noch ein Substrat als Träger dieser Veränderungen vorhanden sein. Und gerade dieser Träger der Veränderungen bewirkt den Übergang von reiner Mathematik zur Physik. Nun wird aber die räumliche und zeitliche Ordnung, wie wir im Kap. 2 gesehen haben, durch die Kategorien der Quantität und Qualität erzeugt, nachdem die Zahl und die Größe schon zugrunde gelegt sind, oder vielmehr werden durch den Zahlen- und Größenbegriff der Raum und die Zeit erst konstituiert. Die Größe aber ist ihrem Begriff nach ein Denkgebilde, welches mit dem Begriff der Zahl kombiniert, die Messung ermöglicht. Daher kommt es auch, daß der Raum und die Zeit meßbar sind. Da nun die Erfahrung immer mit einem gesetzmäßigen Geschehen im Raume und in der Zeit zu tun hat, da das Substrat des Geschehens auch nur im Raume und der Zeit denkbar, und daher auch meßbar ist, so wird die Lehre von der Erfahrung, die Physik eine Lehre von Größen sein können und müssen. Der Raum, die Zeit und das Substrat des Geschehens, auf denen die ganze Physik als die Erfahrungswissenschaft aufgebaut ist, sind aber, wie wir

1) Durch diese allgemeine Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Eindeutigkeit wird selbstverständlich die Relativitätstheorie gar nicht in Frage gestellt. Im übrigen vgl. hierzu besonders P. Natorp, a. a. O. Kap. VII.

gesehen haben, ideale Gebilde, die vor aller Erfahrung zugrunde gelegt werden müssen. Meßbar ist der empirische Raum, die empirische Zeit, die Energie; die Messungen sind aber stets nur relativ. Wir können in der Physik nur in bezug auf ein gegebenes Koordinatensystem eine Raumbestimmung vornehmen; wir können keine absolute Bewegung feststellen und die Energie können wir auch nur als Energiedifferenz messen. Auch darin äußert sich die „transzendentale Idealität" und die „empirische Realität" dieser Begriffe und daher können wir nur in der Empirie wirkliche Messungen vornehmen.

Messen aber heißt eine gegebene Größe mit einer anderen vergleichen, die als Einheit angenommen ist. Diese Einheit ist, so lange wir es nicht mit der Erfahrung zu tun haben, nur ein abstrakter Begriff. Damit sie konkret, für die Erfahrung brauchbar wird, muß sie sich auf empirische Gesetze oder Voraussetzungen stützen. Da solcher fundamentaler Größen in der Physik drei sein müssen, so wird es auch drei voneinander unabhängige Einheiten festzusetzen nötig sein, welche die ganze Erfahrung als Verknüpfung von meßbaren Größen darzustellen ermöglichen. Dies entspricht auch der Tatsache, daß alle physikalischen Größen ihren Dimensionen nach auf drei Einheiten (z. B. Länge, Zeit und Masse[1]) zurückgeführt werden können. Die Wahl dieser Grundeinheiten ist sonst willkürlich, nur muß man darüber im klaren sein, daß sie empirische Einheiten sind und gewisse empirische Gesetze zur Voraussetzung haben, so z. B. hat die Sekunde das Trägheitsgesetz zur Voraussetzung, das Zentimeter ist aber sogar direkt definiert als der hundertste Teil des konkreten, in Paris aufbewahrten Maßstabes. Will man dieser Konkretheit ausweichen, so kann man seine Zuflucht zu den Gesetzen selbst nehmen und, da diese durch die Konstanten miteinander verknüpft sind, wird man diese Konstanten, und speziell solche, die vom Material unabhängig sind, also universelle Konstanten als Einheiten wählen. Planck[2]) hat dieses Maßsystem, das auf die universellen Konstanten als Einheiten bezogen ist, das „natürliche" genannt; es ist aber nur insofern als „natürlich" zu betrachten, als

1) Wenn wir auch die Masse in den Dimensionen der Länge und Zeit angeben können [durch Elimination der Kraft aus den beiden Gleichungen: 1. Kraft = Masse × Beschleunigung und 2. Kraft = B. $\frac{m_1 m_2}{r_2}$ (Gravitationsgesetz)], so tritt doch dabei die Gravitationskonstante auf, also sind es wieder drei unabhängige Größen.

2) M. Planck, „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung". Leipzig 1906. S. 163 ff.

hier die Einheiten unabhängig vom konkreten Material definiert sind; sie haben aber dennoch, wie ein jedes andere Maßsystem, eine Reihe zwar sicherer, aber doch empirischer Gesetze zur Voraussetzung.

Fassen wir nun alles zusammen, so ergibt sich, daß im praktischen Betriebe der Physik alle grundlegenden logischen Gesichtspunkte stets am Werke sind und, ohne dem einzelnen Forscher direkt zum Bewußtsein zu kommen, doch die Ziele und Methoden seiner Arbeit bestimmen, da „alle empirischen Gesetze nur besondere Bestimmungen der reinen Gesetze des Verstandes sind“ [1]). So sind es die Funktionen der Modalität, die das Erfahrungsgebiet der Wissenschaft abstecken und die empirische Gültigkeit der Forschungsergebnisse begründen. Die Kategoriengruppe der Relation bezeichnet die physikalischen Gegenstände und ermöglicht sie in Form von Gesetzen und Theorien zu bringen. Die Quantität und Qualität endlich lassen diese Gegenstände als meßbare Größen auftreten. Außerhalb dieser logischen Bestimmungsmomente bleibt für die Physik nichts mehr, aber auch nichts weniger übrig als das, von der Logik selbst geforderte X der Erkenntnis, das ewig zu bestimmende und unendlich ferne Ziel der Wissenschaft.

4. Die Gewißheit der physikalischen Erkenntnisse.

Unsere bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß Experiment, Gesetz und Theorie aufs engste miteinander verknüpft sind und nur verschiedene Stadien der Vereinheitlichung des Mannigfaltigen darstellen. Daher ist es im Prinzip gleich, wie man die Untersuchung beginnt: von einer umfassenden Theorie zu den Einzelerscheinungen, oder umgekehrt. Es könnte aber scheinen, daß, je nachdem wir den ersten oder zweiten Weg betreten, wir verschiedene Grade der Gewißheit unserer Resultate haben werden. Ein Experiment ist doch sicherer als eine hypothetische Theorie! Diese Frage wollen wir nun genauer prüfen.

Es ist bekannt, daß eine jede physikalische Theorie auf bestimmten Voraussetzungen beruht, zum Teil experimenteller, zum Teil auch hypothetischer Natur. Eine Theorie hat den Zweck, eine Gruppe von Erscheinungen in eine größere Einheit zu verbinden und die sonst vereinzelt dastehenden Tatsachen zu verknüpfen. Dabei verfährt man im allgemeinen so, daß man die möglichen Ursachen irgendeiner Erscheinung probeweise ansetzt und versucht die bekannten Gesetze auf diese

1) Kant, „Kritik der reinen Vernunft“ 1. Auflage S. 127 ff.

Ursache anzuwenden. Der Ausgangspunkt braucht nicht selbst in den Erscheinungen gegeben zu sein, er kann auch „hypothetisch“ gesetzt werden. Aber auch dann, wenn die Ursache sogar als Tatsache und nicht als Annahme auftritt, so behält die Theorie doch ihren hypothetischen Charakter, da jede Erscheinung als Resultat einer Reihe von verschiedenen Ursachen auftreten kann.

Vorerst genügt es für uns festzustellen, daß jede Theorie auf hypothetischen Voraussetzungen beruht, die uns ermöglichen die Erscheinungen aus den Annahmen abzuleiten. So ist die Hypothese, daß das Gas aus Molekülen besteht, die eine bestimmte Geschwindigkeit besitzen, genügend, um „die kinetische Theorie der Gase“ herzustellen, daß heißt eine Theorie zu konstruieren, die alle Erscheinungen in Gasen einheitlich zu verknüpfen gestattet; Druck, Volumen und Temperatur hängen nicht „zufällig“ zusammen, sondern die Erscheinungen, die früher durch das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz dargestellt waren, erscheinen jetzt als eine einfache Folgerung der Theorie. Die Diffusion, die innere Reibung u. a. m. werden mechanisch aus der Theorie verständlich.

Die Hypothese selbst können wir unmittelbar allerdings nicht der Prüfung unterziehen, allein je mehr Folgerungen aus ihr mit den Tatsachen übereinstimmen, desto wahrscheinlicher wird sie. Ihre Wahrscheinlichkeit wächst noch mehr, wenn die Theorie neue Erscheinungen voraussagen kann. Dies hat schon Huyghens eingesehen und in seiner Begründung der Undulationstheorie des Lichtes klar ausgesprochen. Wenn nicht die Gewißheit, so doch die Wahrscheinlichkeit der Theorie steht, so meint er, nicht nach den strengen Demonstrationen der Geometrie: „dies ist nämlich dann der Fall, wenn die Folgerungen, welche man unter Voraussetzung dieser Prinzipien“ (Hypothesen) „gezogen hat, vollständig mit den Erscheinungen im Einklang sind, die man aus der Erfahrung kennt; besonders, wenn deren Zahl groß ist, und vorzüglich, wenn man neue Erscheinungen sich ausdenkt und voraussieht, welche aus der gemachten Annahme folgen, und dabei findet, daß der Erfolg unserer Erwartung entspricht“ [1]). Somit wird eine Theorie und die ihr zugrunde liegende Hypothese durch den Erfolg geprüft. Stimmt irgendeine Folgerung der Theorie nicht mit der Erfahrung, so muß die Theorie fallen oder muß wenigstens abgeändert werden. Bestätigt aber das Experiment eine Folge-

1) Huyghens, „Abhandlung über das Licht“ herausgegeb. von Lommel, Leipzig 1890, S. 4.

rung aus der Theorie, so steigt nur ihre Wahrscheinlichkeit, sie bleibt aber wie zuvor hypothetisch.

Darum ist eigentlich ein experimentum crucis in der Physik undurchführbar. Der Versuch von Foucault hat festgestellt, daß das Licht in Wasser sich langsamer fortpflanzt, als in der Luft. Damit ist die Newtonsche Theorie des Lichtes, aus der gefolgert werden kann, daß das entgegengesetzte der Fall sein müßte, gefallen. Ist die Huyghenssche Theorie dadurch gewiß geworden? Keineswegs, sie hat nur eine neue Stütze erhalten; eine Menge anderer Theorien könnten ebenso gut sein; der Versuch hat nur über die Newtonsche Theorie entschieden.

Die Forderung, die an eine Hypothese gestellt wird, besteht also in der Forderung des Erfolges, sonst kann sie beliebig sein, nur mit dem Vorbehalte, daß verschiedene Hypothesen und Theorien sich nicht widersprechen dürfen. Es ist auch klar, daß, wenn wir z. B. zwei Theorien haben würden, die zwei Gruppen von Erscheinungen zusammenfassen und sich gegenseitig widersprechen, so würde eine weitere Vereinigung der beiden Gruppen in eine höhere prinzipiell ausgeschlossen sein.

Dadurch wird aber andererseits die Konstruktion sich widersprechender Modelle von der Art, wie sie besonders Lord Kelvin gemacht hat, keineswegs ausgeschlossen. Wenn er, um die Elastizität von kristallisierten Körpern zu illustrieren, ein Modell aus 8 harten Kugeln, die an 8 Ecken eines Parallelepipeds angebracht sind und untereinander mit Spiralfedern verbunden sind, konstruiert, so stellt er eben keine Theorie auf, sondern nur eine mechanische Illustration. Er ist sich dessen auch bewußt: „Wenn auch der molekulare Bau der festen Körper, der in diesen Betrachtungen vorausgesetzt und der durch unser Modell mechanisch veranschaulicht wurde, nicht als in der Natur genau verwirklicht aufgefaßt werden muß, so ist nichtsdestoweniger der Aufbau eines mechanischen Modells dieser Art sicher sehr lehrreich“ 1). In einem anderen Fall kann ein ganz anderes Modell, das mit diesem unverträglich ist, ebenso gute Dienste leisten, ohne den Wert des ersteren auch nur im geringsten zu beeinträchtigen. Es ist eben keine Hypothese, sondern ein pädagogisches Mittel, welches das Problem nur veranschaulichen will. Dies muß man immer im Auge behalten, da es sonst leicht zu Mißverständnissen Anlaß geben kann.

---

1) Lord Kelvin, „Vorlesungen über Molekulardynamik und Theorie des Lichtes“; zit. nach Duhem a. a. O. S. 95.

Die Forderung, daß zwei Theorien sich nicht widersprechen dürfen, scheint aber mit dem tatsächlichen Inhalt der Physik in Widerspruch zu stehen. Sind doch die Maxwellsche Elektrizitätstheorie und die Atomistik zugleich feste Bestandteile der modernen Physik; die eine hat aber die Kontinuitätshypothese, die andere die Diskontinuität zur Voraussetzung. Damit die Forderung erfüllt sein soll, müßte, so scheint es, eine von den Theorien aufgegeben werden. Diese Konsequenz ist aber auch nur eine scheinbare. Die Kontinuitätshypothese besagt, daß jedes Volumelement die gleichen Eigenschaften besitzt; dies trifft auch zu, solange wir mit Volumelementen zu tun haben, die groß sind im Vergleich mit den Dimensionen eines Atoms, und in diesem Bereich wird sie auch richtig sein. Kommen wir aber zu kleineren Volumelementen, so muß die eine oder die andere Hypothese aufgegeben werden. Und gerade die Maxwellsche Theorie ist ein sehr schönes Beispiel dafür. Haben wir mit Erscheinungen zu tun, wo die Körper in Betracht kommen, nicht die einzelnen Atome, dann stimmt die Theorie; alle elektrodynamischen und elektrostatischen Erscheinungen liefern dauernd für die Theorie neue Stützen, auch für die elektrischen Wellen gibt sie die Tatsachen richtig wieder. Sie versagt aber bei dem sichtbaren Licht, wo einzelne Atome ins Spiel kommen. Für genügend große elektrische Wellen ist jeder Isolator tatsächlich durchsichtig, der Brechungsexponent ist gleich der Wurzel aus den Dielektrizitätskonstanten, die Körper haben keine Dispersion. Für kurze Wellen dagegen, für sichtbares Licht z. B., müssen kleinere Volumelemente in Betracht gezogen werden, wo die atomistische Struktur eine Rolle spielt, und tatsächlich gilt die Kontinuitätshypothese dort nicht mehr.

Wenn die Kontinuitätshypothese nur bis zu einem gewissen Punkt fortgeführt werden kann, könnte man meinen, daß es methodisch richtiger wäre, auf sie überhaupt zu verzichten und nur die Diskontinuitätshypothese anzuwenden. Es würde aber dabei die Theorie sich ungemein komplizierter gestalten, da man die Diskontinuität auch dort behandeln müßte, wo sie überhaupt nicht in Frage kommt; mehr leisten könnte die Theorie aber auch nicht, weil sie im Prinzip von der Kontinuitätshypothese ja gar nicht geleugnet wird.

Daher ist es auch prinzipiell falsch, zu sagen entweder die Kontinuitäts- oder die Diskontinuitätshypothese, es muß vielmehr heißen: sowohl — als auch. Nur darf nie vergessen werden, daß die Gültigkeit der ersteren eine beschränkte ist, und daß auch bei der zweiten die diskreten Teilchen nichts anderes als fundamenta relationis dar-

stellen. Die Kontinuität und die Diskontinuität sind nicht sich ausschließende, sondern **korrelative** Begriffe.

Somit wird von einer Theorie und von der ihr zugrunde liegenden Hypothese verlangt, daß sie eine Gruppe von Erscheinungen vereinheitlichen können soll; die Theorie muß in ihren Konsequenzen den Erscheinungen entsprechen und sogar Neues voraussagen können. Die zweite Forderung ist die Widerspruchslosigkeit der verschiedenen Theorien. Diese zweite Forderung meinen einige Physiker, z. B. Duhem, verneinen zu dürfen. Sie sei nur insofern berechtigt, als man in einer Theorie die Erklärung der wahrnehmbaren Tatsachen erblickt. Nimmt man aber an, daß eine Theorie bloß ein System sei, das eine Gruppe von Erscheinungen klassifizieren soll, so ist es leicht denkbar, daß verschiedene Gruppen von Erscheinungen, ja sogar eine einzige Gruppe durch mehrere unvereinbare Theorien dargestellt werden können: es werden dann nur verschiedene Klassifikationen sein. Daher meint Duhem: „Wenn man sich streng an rein logische Erwägungen hält, kann man den Mangel an Zusammenhang in der physikalischen Theorie nicht verurteilen“ [1]). Solche sich widersprechende Theorien lassen jedoch einen Physiker unbefriedigt. „Je mehr eine Theorie sich vervollkommnet, um so mehr ahnen wir, daß die logische Ordnung, in der sie die Erfahrungstatsachen darstellt, der Reflex der ontologischen Ordnung sei. Je mehr wir mutmaßen, daß die Beziehungen, welche sie zwischen den Beobachtungsergebnissen feststellt, den Beziehungen zwischen den Dingen entsprechen, um so mehr können wir prophezejen, daß sie sich einer naturgemäßen Klassifikation nähere“ [2]). „Dieser Charakter der naturgemäßen Klassifikation macht sich vor allem durch die Fruchtbarkeit der Theorie bemerkbar, die bisher nicht beobachtete Erfahrungstatsachen vorhersagt und deren Entdeckung beeinflußt“ [3]). Eine physikalische Theorie soll also einer „naturgemäßen Klassifikation“ zustreben, welche die „ontologische Ordnung“ widerspiegelt. Zwei sich widersprechende Theorien können aber doch nicht zugleich eine „naturgemäße Klassifikation“ darstellen. Es müßte daher, auch von diesem Standpunkt aus, unter den verschiedenen Theorien schließlich eine doch ausgezeichnet werden. Es könnte höchstens sich nur darum handeln, daß verschiedene „Reflexe der ontologischen Ordnung“ denkbar wären; innerhalb jedes einzelnen

1) P. Duhem, a. a. O. S. 130 f.
2) Ebenda S. 30.
3) Ebenda S. 35.

„Reflexes“ dürften sich die Theorien also dennoch nicht widersprechen. Und hätten wir eine Reihe solcher „Reflexe“, so müßten wir doch entscheiden, welcher von ihnen eher den Anspruch auf die „naturgemäße Klassifikation“ erheben dürfte: wir müßten folglich auch in diesem Fall eine Wahl treffen.

Zu diesem Ergebnis kommt schließlich auch Duhem selbst, nur meint er, daß „das Streben nach der logischen Einheit der physikalischen Theorie“ über die Hilfsmittel der Physik hinausgeht. „Und dennoch entsteht dieses Gefühl in uns mit unwiderstehlicher Gewalt und, wer in ihm nur ein Trugbild, eine Illusion sehen wollte, könnte allerdings nicht durch das Widerspruchsprinzip zum Schweigen gebracht werden, er würde aber vom gesunden Menschenverstand in den Bann getan“ [1]). Der „gesunde Menschenverstand“ ist aber für Duhem die ultima ratio und damit ist die Frage für ihn entschieden. Mit logischen Gründen kommen wir also nach Duhem nicht aus, um die Einheit des physikalischen Weltbildes herzustellen, es muß der Glaube, die Ahnung, der gesunde Menschenverstand herangezogen werden, um diese Einheit herbeizuführen.

Dies mag vielleicht richtig sein, solange wir eine „naturgemäße Klassifikation“ einer „ontologischen Ordnung“ herstellen wollen. Es setzt aber eine ganz grobe Metaphysik voraus und die „naturgemäße Klassifikation ist“, wie wir bereits (Kap. 1) gesehen haben, nur ein Bestandteil davon. Wenn wir uns aber vergegenwärtigen, daß die Physik mit Beziehungen und nicht mit Gegenständen zu tun hat; daß die Gegenstände physikalisch nur der Inbegriff einer Reihe von Konstanten darstellen, die wieder nur in bezug auf alle andern eine bestimmte Bedeutung gewinnen, so kann überhaupt nicht von einem „Reflex der ontologischen Ordnung“ die Rede sein. Aus keinem anderen Grund ist daher auch eine Klassifikation ausgeschlossen. Es ist zwar richtig, daß die Klassifikation ihrem Wesen nach willkürlich ist; um dasselbe Beispiel wie Duhem [2]) anzuführen, kann Herr Bowier die Mollusken nach der Anlage ihrer Nervenfasern gruppieren und Herr Perrier nach dem Bojanischen Organ; beide Klassifikationen widersprechen sich natürlich nicht im geringsten. Was aber beide als Klassifikationen charakterisiert, ist die wesentlich kategorische Form, welche der Form einer physikalischen Theorie, die nicht mit Gegebenheiten zu tun hat, fremd bleibt. „Die Form der Wissenschaft wird

1) Ebenda S. 135.
2) Edenda S. 131.

wesentlich hypothetisch; sie erzählt nicht, was ist und geschieht, sondern sie bestimmt, was sein und geschehen muß, wenn bestimmte Bedingungen gegeben sind" [1]).

Dabei hat die Physik auch nicht die Erklärung im ontologischen Sinne, als welche allein sie sich Duhem zu denken vermag [2]), zur Aufgabe. Eine Erscheinung erklären heißt nicht ihr Wesen ergründen, sondern die Erscheinung unter eine allgemeine Regel unterordnen. Die Einheit ist das oberste Prinzip der Wissenschaft, und darum ist eine Erscheinung in der Physik solange unbegriffen, als diese Erscheinung vereinzelt dasteht und nicht in einen Zusammenhang mit anderen Erscheinungen gebracht ist. Dies leistet die Theorie, indem sie die Lücken, welche die direkte Beobachtung läßt, ausfüllt und an Stelle einer Gruppe vereinzelter Erscheinungen einen stetigen Zusammenhang herstellt. Und wenn die Vereinheitlichung das oberste Prinzip einer Theorie ist, so dürfen zwei Theorien sich nicht widersprechen, schon in Rücksicht einer möglichen höheren Einheit.

Dieses Prinzip der Einheit liefert auch das sichere Kriterium zur Entscheidung, welche Theorie aus einer Reihe vorzuziehen ist. Eine Theorie ist der anderen überlegen, wenn sie eine weitere Gruppe von Erscheinungen zusammenzufassen ermöglicht, und mit anderen, andere Gruppen von Erscheinungen vereinheitlichenden Theorien im Einklang ist. Ein klassisches Beispiel ist die Theorie des Lichtes. Die alte Undulationstheorie konnte die Erscheinungen sehr gut wiedergeben, ja sie hat zur Entdeckung der konischen Refraktion u. a. m. geführt. Trotzdem ist sie jetzt durch die elektromagnetische Lichttheorie ersetzt. Die neue Theorie hat die alte nicht widerlegt, sie ist nur umfassender, indem sie die Lichterscheinungen mit den elektromagnetischen in Zusammenhang bringt, eine viel größere Einheit ermöglicht und darum ist sie auch „besser". Die elektromagnetische Lichttheorie ist aber natürlich nicht „wahrer" als die frühere, auch sie ist nicht absolut; nicht eine größere Annäherung an eine „naturgemäße Klassifikation" stellt sie dar, sondern sie ist umfassender und nur darum ist sie auch vorzuziehen.

Mit der Vereinheitlichung einer Gruppe von Erscheinungen in ein

1) H. Lotze, „Logik", Leipzig 1912, S. 176.

2) P. Duhem, a. a. O. S. 3: „Erklären (expliquer, explicare) heißt die Wirklichkeit aus den Erscheinungen, die sie wie Schleier umhüllen, herausschälen, um diese Wirklichkeit nackt von Angesicht zu Angesicht zu sehen."

System und der Herstellung einer lückenlosen stetigen Verknüpfung ist aber die Theorie noch nicht erschöpft: eine Theorie ermöglicht diesen stetigen Zusammenhang als eine systematische Abhängigkeit von Größen darzustellen. Solange das nicht geschehen ist, solange die Theorie keine mathematische Form angenommen hat, kann sie nicht als abgeschlossen betrachtet werden. „Erst durch die Aufstellung quantitativer Gesetze wird eine wirkliche physikalische Theorie begründet . . . . Deshalb sind bloß qualitative Theorien höchstens als Anregungen für Versuche brauchbar; als wirkliche Leistungen der theoretischen Physik wird man sie nicht ansehen können“ [1]). Die Erforschung der Kathodenstrahlen und nach ihr die der radioaktiven Substanzen haben eine neue Vorstellung von der Konstitution der Materie ins Leben gerufen. Eine abgeschlossene Theorie der Materie würde aber erst dann gegeben sein, wenn die verschiedenen „Eigenschaften“ der Materie in ihrer Abhängigkeit von bestimmten Größen sich ableiten lassen würden.

Der Zusammenhang muß auf Grund bestimmter Hypothesen hergestellt werden, die den meßbaren Größen erst einen bestimmten Inhalt erteilen. Die Hypothese will nicht den wahren Grund der Erscheinungen angeben, will nicht die Tatsachen im ontologischen Sinne erklären, sondern hat nur den Zweck die Erscheinungen zu ordnen und ermöglicht erst die einzelnen Wahrnehmungen als Größen aufzufassen, sie ermöglicht somit die Messung selbst. Daher ist die Verwerfung der Hypothesen von Ostwald schlechthin undurchführbar. Denn es ist keine einzige Messung durchzuführen, ohne ein Gesetz, einen Zusammenhang vor der Messung als möglich vorauszusetzen. Jede Messung ist doch die Beantwortung einer Frage, die vor der Messung als möglich erkannt wurde. Die Möglichkeit selbst ist indessen schon eine Hypothese. Das aus der Messung entstandene Gesetz bleibt aber hypothetisch, und daher relativ, auch wenn es durch die Messung, das Experiment „bestätigt“ ist. Denn haben wir eine noch so große Meßreihe vorgenommen, so folgt aus der Messung selbst keineswegs das Gesetz, wenn wir nicht vorher die Verknüpfung angenommen haben. Es ist, wie bei jeder Induktion, stillschweigend das logische Postulat einer durchgängigen Gesetzmäßigkeit des Geschehens vorausgesetzt. Darum genügt für die Aufstellung des Gesetzes im Prinzip eine einzige Meßreihe. Da aber beim Experiment, wie wir gesehen haben, so gut wie

1) W. Wien, „Ziele und Methoden der theoretischen Physik“, dieses Jahrb. **12**, 242, 1915.

die gesamte Physik schon vorausgesetzt wird, haben die Gesetze dieselbe Gültigkeit, wie die gesamte Physik, sie gelten wie letztere selbst nur relativ, und sie können nur an der Gesamtheit der Erfahrung geprüft werden.

Darum kann auch ein physikalisches Gesetz keine Ausnahmen zulassen, wie z. B. ein philologisches. Denn, würde eine Ausnahme eintreten, so stimmte also das Gesetz nicht mit der Gesamtheit der Erfahrung, es müßte infolgedessen abgeändert werden, oder aber in diesem Ausnahmefall ist etwas „Neues verborgen," was so gedeutet werden muß, daß das Gesetz seine Gültigkeit auch hier behalten soll.

Wir haben schon früher zwei Methoden aufgezeigt, wie in der Physik „Neues" zur Entdeckung gebracht wird. Die erste Methode bestand in der Auffindung „neuer Kategorien der Beurteilung"; neue Verknüpfungen von früher Bekanntem können neue Gesetze liefern, so z. B. liefert die Absorption der Kathodenstrahlen und die Masse der Körper in Beziehung gebracht, ein neues Gesetz, — das Massenproportionalitätsgesetz. Die zweite Methode besteht darin, daß wir auf Grund neuer Hypothesen neue Theorien aufstellen, oder neue Erscheinungen aus einer Theorie ableiten und auf diese Weise Unbekanntes finden, wie z. B. die Entdeckung der konischen Refraktion. Es ist aber noch eine dritte Methode vorhanden, von welcher wir eben gesprochen haben: „die Ausnahme aus einem Gesetz". Nehmen wir als Beispiel die Entdeckung des Argons. Die Messungen von Lord Rayleigh über das spezifische Gewicht des Stickstoffes haben ergeben, daß die Dichte dieses Gases verschieden ausfällt, je nachdem man das Gas aus der Luft oder aus organischen Verbindungen gewinnt. Durch Beobachtungsfehler konnte diese Verschiedenheit nicht erklärt werden; es lag also eine Ausnahme des Gesetzes von der Konstanz der Gasdichte vor. Durch sie waren methodisch zwei Möglichkeiten gegeben: entweder ist die Gasdichte nicht konstant, oder es muß hier etwas „Neues" im Spiele sein, was die Abweichung „vortäuscht". Bei einer so fundamentalen Beziehung, wie die Dichte, war die Wahl nicht schwer zu treffen und dieses „Neue" war dann als Argon definiert [1]).

Oder ein anderes Beispiel: wir wollen das Boyle-Mariottesche Gesetz genau prüfen. Die Abweichungen sind größer als die Beobachtungsfehler: wir haben wieder zwei Möglichkeiten: entweder nehmen

[1]) Auf die weitere Bestimmung und Einordnung des Argons in das System der Elemente kommt es in diesem Zusammenhange natürlich gar nicht an.

wir an, daß hier etwas „Neues“ vorliegt, oder wir ändern das Gesetz ab. Es ist bekannt, daß das zweite geschieht; mit demselben Recht dürfte aber auch das erste angenommen werden, nur müßte das hypothetische Neue sich quantitativ fassen lassen.

Die Gesetze haben also nur relative und provisorische Gültigkeit und nur die Gesamtheit der Erfahrung kann über ihre Richtigkeit entscheiden. Noch ein zweites Moment müssen wir ins Auge fassen, nämlich die angenäherte Prüfung des Gesetzes durch das Experiment.

Wenn wir ein Gewicht auf die Hand nehmen, so können wir zwischen einem Kilogramm und 1 kg + 1 mg nicht unterscheiden; verwenden wir die Wage, so verfeinern wir damit unsere Beobachtung, aber auch mit der feinsten Wage können wir ein Kilogramm kaum genauer als bis auf 0,001 mg wiegen. Dasselbe gilt natürlich auch für jede andere Messung. Außerdem ist jede Beobachtung mit einem Fehler behaftet, welcher durch Anhäufung von Messungen und Bildung von Mittelwerten herabgesetzt wird, aber niemals ganz vermieden werden kann. Wir setzen somit eine Größe $A = B$, wenn A von B sich weniger unterscheidet, als die Empfindlichkeit des Instrumentes und der Beobachtungsfehler ausmachen. Der Unterschied $A—B$ hängt somit von den benutzten Instrumenten ab und ist im Prinzip variabel; und nie können wir behaupten, daß er jemals gleich 0 wird. Solange die Instrumente nicht fein genug waren, stimmte das Boyle-Mariottesche Gesetz, durch die Verfeinerung der Beobachtungsmittel konnte aber seine nur angenäherte Gültigkeit nachgewiesen werden. Wenn wir also ein Gesetz aussprechen, so ist immer noch hinzuzudenken: „innerhalb der erreichbaren Genauigkeit“. Trotzdem können wir aus den Beobachtungen das Gesetz ableiten, weil wir durch einen Denkprozeß es in hypothetischer Form in die Messung hereingelegt haben; wir müssen aber einsehen, daß die Beziehung, welche wir in mathematischer Form aufgestellt haben, nicht die Empfindung wiedergibt, sondern eine rein rationale Beziehung darstellt[1]). Mit Recht meint Sigwart: „Da die Unterscheidungsfähigkeit unserer Sinne eine begrenzte ist, so führt alles direkte Messen nur zu dem Urteile, daß zwei Größen für uns ununterscheidbar, nicht daß sie gleich sind und infolge davon immer zu rationalen Maßzahlen“[2]).

Die Theorien und Gesetze sind, wie wir gesehen haben, immer

1) Am deutlichsten tritt das rationale Moment wohl beim „Kurvenziehen“ zutage.

2) Ch. Sigwart, „Logik“. Tübingen 1911, Bd. II, S. 379.

nur relativ. Sie sind aber für die Naturerkenntnis unentbehrlich, da durch sie erst die vereinzelten und unabhängigen „Tatsachen" in einen Zusammenhang gebracht werden können. Durch die Theorien und Gesetze wird die Einheit des Mannigfaltigen hergestellt, dieses höchste Ziel jeder Wissenschaft. Aber noch mehr, durch die Theorien und Gesetze bekommen wir eigentlich erst die Möglichkeit, zu entscheiden, was eine Tatsache eigentlich ist. Wenn eine Kerze verbrennt, so sehen wir, daß das Material verschwunden ist. „Tatsächlich" ist dem aber nicht so: wir wissen, daß auf Grund des Satzes von der Erhaltung der Masse nur eine Umwandlung, ein chemischer Prozeß vor sich gegangen ist. Wir sehen ein Ampèremeter an und schließen, daß in dem Stromkreise ein Strom von so und so viel Ampère fließt, das ist die eigentliche Tatsache; die Sinnesempfindung, der Ausschlag des Instrumentes, den wir dabei sehen, interessiert uns dagegen als Tatsache gar nicht. „Der eigentlich empirischen Wissenschaft ist es wesentlich, daß sie den Inbegriff ihrer gedanklichen Grundmittel nicht etwa nur zur Bearbeitung fertiger Tatsachen verwendet, sondern daß sie ihn bereits zur Feststellung des Einzelfaktums braucht. Was als „Tatsache" zu gelten hat, das steht ihr nicht von Anfang an fest, sondern muß erst auf Grund theoretischer Kriterien ermittelt und entschieden werden" [1]. Die Theorien sind aber, wie wir gesehen haben, stets hypothetisch, so müssen es also auch die Tatsachen sein, denn mit der Änderung der Theorie ändert sich auch die Vorstellung von der Tatsache. „Die Tatsächlichkeit bleibt stets ein Problem, stets im gewissen Sinne Hypothese. d. h. das Urteil darüber, was Tatsache sei in jedem Augenblick der Berichtigung gewärtig sein muß" [2].

Die „Tatsachen", Gesetze und Theorien bilden zusammen das, was unter dem Namen der Erfahrung zu verstehen ist. Man kann wohl eine Tatsache von einem Gesetz oder einer Theorie unterscheiden; der Unterschied ist aber rein formaler Art und darum können wir der Machschen Ansicht nicht rechtgeben, daß „man auf Abwege gerät, wenn man von einer Hypothese mehr Aufklärung erwartet, als von Tatsachen selbst" [3]. Von einer vereinzelten Hypothese bekommt man überhaupt keine Aufklärung, wie auch von einer einzelnen Tatsache; eine Theorie aber, die auf Grund von Hypothesen abgeleitet ist, gibt

1) E. Cassirer, „Erkenntnisproblem", Bd. II, S. 16f.
2) P. Natorp, „Logische Grundlagen", S. 96.
3) E. Mach, „Die Mechanik in ihrer Entwicklung", 6. Auflage, Leipzig 1908, S. 513.

über die Tatsache Aufklärung, indem die „Tatsache" als Spezialfall des Gesetzes auftritt und dadurch erst einen wissenschaftlichen Sinn bekommt. Und eine bloße Empfindung kann doch keine „Tatsache" ausmachen, denn schon wenn wir zwei Empfindungen vergleichen, so gehen wir über die Empfindung hinaus, indem wir feststellen, daß sie gleich oder verschieden sind; die Gleichheit oder Verschiedenheit ist in der Empfindung doch nicht gegeben. Daß das Wasser bei 100 Grad siedet, ist eine wissenschaftliche Tatsache; sie ist der bloßen Empfindung natürlich nicht gegeben; eine Reihe theoretischer Kriterien ist vorausgesetzt, die nur auf logischem Wege zustande gekommen sind.

5. Die Aufgabe der Physik.

Somit sehen wir, daß die Erfahrung als ein System logisch zusammenhängender Sätze sich erweist, wo jeder Teil durch alle anderen geprüft wird und die Gesamtheit der Erfahrung ist das einzige Kriterium für die Richtigkeit der einzelnen Sätze. Daraus ergibt sich, daß es ganz einerlei ist, wie man die Methoden der Physik betrachtet: ob man vom Allgemeinen zum Besonderen, oder umgekehrt vom Besonderen zum Allgemeinen fortschreitet. Bei der ersten Betrachtungsweise sind es die Gesetze und Theorien, die als Ausgangspunkt dienen; bei der zweiten aber wird das Allgemeine aus dem Besonderen erschlossen, weil das Besondere nicht isoliert dasteht, sondern mit allen anderen Erscheinungen zusammenhängt. Und daher kommt es, daß „jeder in dem Gewebe der Bestimmungen hervortretende Gegenstand auf Grund seiner Beziehungen zu allen übrigen Gegenständen des Gewebes den Inbegriff des tatsächlich Erfaßbaren darzubieten vermag" [1]).

Dieses System von Sätzen kann kein anderes Kriterium der Wahrheit haben, als seine innere Übereinstimmung mit sich selbst und darum ist es von jeder Metaphysik frei. Das System hat nicht die Aufgabe, die absolute Wesenheit der Dinge ausfindig zu machen, und nur die innerliche Widerspruchslosigkeit und die durchgängige Verknüpfung der gesamten Erfahrung bilden die Aufgabe der Naturwissenschaft. In diesem Sinne hat schon Galilei gelehrt und Leibniz, einer der unmittelbarsten Vorgänger Kants, hat es scharf präzisiert. „Von den Sinnendingen können wir nichts anderes wissen, noch brauchen wir von ihnen etwas anderes zu verlangen, als daß sie unter sich, wie mit den unzweifelhaften Vernunftgründen übereinkommen und daß somit die Zu-

1) G. F. Lipps, „Mythenbildung und Erkenntnis", S. 170.

kunft aus der Vergangenheit bis zu einem gewissen Grade vorausgesehen werden kann. Nach einer anderen Wahrheit oder Realität, als die hierin verbürgt ist, in ihnen zu forschen, ist vergebens, — die Skeptiker dürfen nichts anderes fordern, die Dogmatiker nichts anderes verheißen"[1]).

Diesen Sachverhalt sieht auch Duhem ein, indem auch er feststellt, daß eine physikalische Theorie ein System logisch aneinander verketteter Lehrsätze darstellt und von jedem metaphysischen System unabhängig ist[2]). Er meint aber, daß die Theorie die Aufgabe hat, die ökonomische Zusammenfassung und die Klassifikation der experimentellen Gesetze und Tatsachen. Daher führen, nach ihm, die Gesetze und Tatsachen eine Art Dasein, welches von der Theorie unabhängig ist, und die „Erfahrung" ist für Duhem nicht der Inbegriff der Tatsachen, Gesetze und Theorien, d. h. Erfahrung ist nicht der Gesamtausdruck für alle Tatsachen und Methoden wissenschaftlicher Erkenntnis, sondern steht der Theorie schroff gegenüber. Die ersteren (Tatsachen) sind durch die Empfindung schlechthin gegeben, die „Theorie" ihrerseits ermöglicht die Tatsachen ökonomisch darzustellen. Durch diese Trennung der verschiedenen Teile der Erfahrung, welche methodisch nicht gegeben ist, stellt er sich auf einen metaphysischen Standpunkt, der mit seiner ontologischen Auffassung im Einklang ist.

Die hier durchgeführte Untersuchung hat dagegen zu zeigen versucht, daß die Analyse der physikalischen Methoden so eine Trennung nicht zuläßt. Für den Naturwissenschaftler ist eine andere, „wahre Natur" der Dinge gar nicht nötig, wenn er sich nur Rechenschaft darüber gibt, daß das System, welches er sich nach logischen Prinzipien schafft, die Verbindung darstellt von spekulativen Elementen mit Mathematik und beobachtbaren Empfindungen, die ihrerseits erst durch das System zur vollen Klarheit gelangen können.

In diesem Sinne hat die Naturwissenschaft die Organisation der Erfahrung zur Aufgabe, indem sie die Einheit der Erfahrung durch eine durchgängige Verknüpfung ihrer Elemente herstellt. Da aber die Einheit der Erfahrung uns nie gegeben ist, und immer nur als Forderung auftritt, so entsteht noch die Frage, wie die Wissenschaft dieser Forderung gerecht wird. Die Antwort ist eigentlich implizite schon im Vorhergehenden gegeben. Da

1) Leibniz, „Hauptschriften zur Grundlegung der Philosophie" übers. von Buchenau, herausgeg. von Cassirer, Leipzig 1904, Bd. I, S. 287.

2) P. Duhem, a. a. O. S. 139 u. 294.

die Physik stets mit Beziehungen und Verknüpfungen zu tun hat, da, mit anderen Worten, das Gesetz der Verknüpfung und nicht der Körper für sie in dem Vordergrund steht, so besteht ihre Arbeit in einer methodischen Verknüpfung und in einem Einordnen der einzelnen Erscheinung unter ein Gesetz, ihre Arbeit besteht in einer fortschreitenden Determination der Erscheinungen. Eine Tatsache ist dann erst erkannt, wenn sie in das System der Erfahrung eingefügt ist. Diese fortschreitende Determination des ewigen X der Erkenntnis kann im Prinzip nie abgeschlossen sein, da einerseits immer neue Kategorien der Beurteilung, wie wir früher gesehen haben, hinzutreten können, die neue Bestimmungen erfordern, andererseits aber das System immer einen hypothetischen Untergrund behält und immer neuen Abänderungen ausgesetzt werden kann. Eine „Prüfung der Theorie durch das Experiment" kann eine solche Abänderung notwendig machen. Was bedeutet aber so eine Prüfung? Nichts anderes, als die Entscheidung darüber, ob die gegebene Verbindung von Denkelementen sich durchführen läßt oder nicht. Auch die Verfeinerung der Beobachtungsmethoden, welche Gesetze als ungenau ergeben kann, hat keine andere Bedeutung.

Erscheint aber dann nicht die Wissenschaft als Illusion, entwickeln wir nicht unsere Theorien, nur um sie immer durch neue zu ersetzen? Ist es nicht eine Sisyphusarbeit und müssen wir nicht unsere schweren Steine auf den Berg rollen und dann wieder von Anfang an beginnen? Natürlich nicht, weil die Determination eine fortschreitende ist. Die neuen Kategorien der Beurteilung, die neuen Bestimmungen kommen hier überhaupt nicht in Frage, da sie doch immer eine Fortentwicklung darstellen, aber auch die „widerlegten" Theorien vergehen nicht spurlos; ihr „Tatsachenmaterial" bleibt doch ganz gewiß bestehen, nur bekommt es eine neue „Umdeutung". Aber noch mehr, die neue Theorie kann erst auf Grund der alten entstehen, denn die „alte" Theorie gibt doch erst Anhaltspunkte für die „neue". Und darum ist die Entwicklung der Wissenschaft nicht zufällig, sondern stetig. Die Absorption der Kathodenstrahlen z. B. und die radioaktiven Erscheinungen haben die alte Theorie der Materie ins Wanken gebracht. Die alte Vorstellung von den Atomen war unhaltbar geworden, aber gerade von der alten hat die neue Theorie ihren Ausgangspunkt genommen; nur durch die alte Theorie konnte man die Frage nach der Konstitution der Atome stellen.

Und gerade in dieser Möglichkeit von unbegrenzter, in jeder Richtung unbegrenzter Fragestellung und Beantwortung besteht der hohe

Wert der Wissenschaft und ihre freie schöpferische Tätigkeit, die Tätigkeit des nur durch sich selbst beschränkten Bewußtseins.

Diese Autonomie des wissenschaftlichen Bewußtseins bedeutet aber nicht Willkür. Wenn das Denken in seiner vereinheitlichenden Tätigkeit auch nur durch sich selbst beschränkt ist, so ist es dennoch das regulative Prinzip einer unbedingten systematischen Einheit der Erfahrung, dem es sich letzten Endes unterordnet. Dieses Prinzip des Unbedingten stellt dem erkennenden Bewußtsein die Aufgabe im Gebiete der Erfahrung sich nichts als zufällig zu denken, jeden vom Denken gesetzten Gegenstand als mit jedem andern auf notwendige Weise verknüpft und jede Gesetzmäßigkeit als Ausfluß einer durchgängigen und allumfassenden Gesetzmäßigkeit der Welt. Daß diese Welt nur als ein Grenzbegriff, als eine Idee, auf die die Naturerkenntnis gerichtet ist, aufzufassen ist, ergibt sich aus dem bereits früher erwähnten Begriff des „Dinges an sich", der im Kantischen System nur die Aufgabe der Erkenntnis, von ihrem Ziele her, bezeichnen will. Es ist ohne weiteres klar, daß diese Weltidee nicht als irgendwie unabhängig vom Bewußtsein und über ihm schwebend zu denken ist, andererseits aber auch nicht als Gegenstand der Erfahrung, denn in der Idee ist die „Erfahrung selbst als Gegenstand gedacht" [1]. Diese Betrachtungsweise ist aber nur möglich vom Standpunkte des erreichten Zieles, des abgeschlossenen Systems der Wissenschaft. Für die Erfahrung selbst ist aber dieses Ziel nur ein regulatives Prinzip, das alle Bestimmung des ewigen X der Erkenntnis, als auf einen sinnvollen, durchgängigen Zusammenhang gerichtet, aufzufassen gestattet.

Dies ist der letzte Ausblick, den uns der kritische Idealismus auf die Ziele und Aufgaben der Wissenschaft eröffnet; er ist ebenso frei von jedem Dogmatismus, wie auch jedem Skeptizismus abhold. Diesen Weg hat auch die Wissenschaft selbst immer eingeschlagen, die nie mit dem „ignoramus et ignorabimus" sich zufrieden gab, sondern, um mit Nicolaus Cusanus zu reden, stets „auf den Erwerb und nicht den Besitz des Wissens" gerichtet war.

---

1) H. Cohen, „Kants Theorie der Erfahrung" S. 503.

Bad Rappenau, 1916.

(Eingegangen 30. Oktober 1916.)

Die Anordnung der Atome in Kristallen.

(Bericht)

Von **A. Johnsen.**

Mit 40 Textfiguren.

Inhaltsverzeichnis.

Literatur. [1])

1. Al. Artom, Atti di Torino **87**, 475, 1902.
2. E. Aschkinaß, Ann. d. Phys. **1**, 42, 1900.
3. E. van Aubel, Compt. rend. **135**, 456, 1902.
4. H. Bäckström, Oefvers. Kongl. Vet. Förh. **45**, 533. Stockholm 1888.
5. B. Beckmann, Univ. Arsskrift **1**, 28, Upsala 1911 und Comm. Labor. Leiden Nr. 162, 63, 1912.
6. W. H. Bragg and W. L. Bragg, *X*-rays and crystal structure. London 1915.
7. F. Braun, Wied. Ann. **31**, 855, 1887.
8. A. Bravais, Abhandlung über die Systeme von regelmäßig auf einer Ebene oder im Raum verteilten Punkten. 1848. Ostwalds Klassiker Nr. 90.
9. W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra. Washington Carnegie Institution I, II, 1905; III, IV, 1906; V, VI, VII, 1908.
10. J. Curie, Ann. chim. et phys. (6) **17**, 385, 1889 u. **18**, 203, 1889.
11. P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.
12. P. Debye u. P. Scherrer, Nachr. K. Ges. Wiss. Math.-physik. Kl. Sitzg. v. 4. Dez. 1915. Göttingen 1916. Phys.. Zeitschr. **17**, 277, 1916.
13. C. Doelter, Sitzgsber. K. K. Akad. Wiss. **116**, 1243, 1907; **117**, 845, 1908; **119**, 49, 1910.
14. A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 184, 1907.
15. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**, 257, 1912.
16. F. Haber u. St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 407, 1904.
17. H. Hilton, Mathematical crystallography. Oxford 1903.

1) Dieses Verzeichnis macht auf Vollständigkeit keinen Anspruch; so sind z. B. die strukturtheoretischen Arbeiten von E. v. Fedorow unterdrückt, da A. Schoenflies die gleichen Tatsachen gleichzeitig in mehr methodischer, verständlicher und allgemeiner Weise abgeleitet hat. — Zahlreichere röntgenometrische Untersuchungen findet man in dem zitierten Buche von W. H. Bragg und W. L. Bragg aufgeführt.

18. A. Joffe, Dissert. München 1905.
19. A. Johnsen, Physik. Zeitschr. **15**, 712, 1914.
20. A. Johnsen, Zentralbl. f. Mineralogie usw. 332, 1915.
21. A. Johnsen, Physik. Zeitschr. **16**, 269, 1915.
22. A. Johnsen, Zentralbl. f. Mineralogie usw. 121, 1916.
23. A. Johnsen, ebenda 385, 1916.
24. A. Johnsen, Fortschr. d. Mineralogie usw. **5**, 17, 1916.
25. W. Friedrich, P. Knipping u. M. Laue, Sitzgsber. Bayer. Akad. Wiss. 303, 1912.
26. Th. Liebisch, Enzykl. d. math. Wiss. V. **1**, 410, 1906.
27. F. A. Lindemann, Physik. Zeitschr. **11**, 609, 1910.
28. F. F. Martens, Winkelmanns Handb. d. Physik, 2. Aufl., **6**, 623, 1906.
29. L. B. Morse, Astrophys. Journ. **26**, 225, 1907.
30. W. Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 395, 1911.
31. W. Nernst u. F. A. Lindemann, Sitzgsber. Preuß. Akad. Wiss., 494, 1911.
32. W. Nernst, Vorträge über die kinet. Theorie der Materie u. der Elektrizität, 79. Leipzig 1914.
33. Nyswander, Phys. Rev. **28**, 291, 1909.
34. A. H. Pfund, Astrophys. Journ. **24**, 19, 1906.
35. W. C. Röntgen, Sitzgsber. Bayer. Akad. Wiss. **1**, 113, 1907.
36. H. Rubens, Sitzgsber. Preuß. Akad. Wiss. 518, 1913.
37. Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.
38. Cl. Schaefer u. M. Schubert, ebenda **50**, 339, 1916.
39. K. Schilling, Dissert. Freiburg i. B. 1910.
40. A. Schoenflies, Kristallsysteme u. Kristallstruktur. Leipzig 1891.
41. A. Schoenflies, Zeitschr. f. Kristallogr. **54**, 545, 1915 u. **55**, 321, 1916.
42. L. Sohncke, Entwickelung einer Theorie der Kristallstruktur. Leipzig, 1879.
43. J. Stark, Jahrbuch d. Radioaktivität usw. **12**, 292, 1915.
44. K. Szlenker, Dissert. München 1913.
45. Tubandt u. Lorenz, Zeitschr. f. phys. Chemie **87**, 513, 1914.
46. E. Warburg u. F. Tegetmeyer, Wied. Ann. **32**, 442, 1887 u. **35**, 462, 1888.

Einleitung.

Die röntgenometrischen Verfahren von Laue, Friedrich und Knipping, von W. H. Bragg und W. L. Bragg sowie von P. Debye und P. Scherrer haben bereits für etwa ein Dutzend Kristallarten die Verteilung der Atome oder vielmehr ihrer Schwingungszentren, kurz die „Struktur“ zu ermitteln gestattet. Mit dem fortschreitenden Erfolge dieser Methoden richtet sich auf dieselben außer dem Interesse der Kristallographen mehr und mehr auch die Aufmerksamkeit der Physiker, Chemiker und physikalischen Chemiker.

Die strukturelle Deutung der unmittelbaren Messungsergebnisse sowie die kristallographische Zulässigkeit der festgestellten Strukturen

sind jedoch nicht verständlich ohne Kenntnis der geometrischen Strukturtheorie von Schoenflies. Daher sollen in dem vorliegenden Bericht diese strukturgeometrischen und gruppentheoretischen Grundlagen möglichst anschaulich mit Hilfe von Figuren dargelegt und dann von diesem Fundament aus die bisher sicher erkannten Kristallstrukturen betrachtet werden. Unter den Methoden verlangt ein näheres Eingehen nur diejenige von Debye und Scherrer (s. S. 99), da Laue und W. L. Bragg über die ihrigen bereits in diesem Jahrbuch (**11**, 308 und 346, 1914) berichtet haben.

Während das Experiment die tatsächlichen Strukturen bestimmter Kristallarten aufdeckt, hat die Strukturtheorie alle „möglichen", d. h. mit bestimmten erfahrungsmäßigen Erkenntnissen der Kristallographie verträglichen Strukturen aus eben jenen Erkenntnissen auf rein mathematischem Wege ohne Hilfshypothesen hergeleitet. Es ist klar, daß die Ergebnisse dieser Theorie von der Art und Zahl jener zu Prinzipien erhobenen Erkenntnisse abhängen. Fügt man den bisherigen Grundsätzen einen neuen hinzu, so wird sich die Anzahl möglicher Strukturen verkleinern; läßt man einen der Grundsätze fallen, so steigt die Zahl der Freiheitsgrade und somit auch die Summe der Möglichkeiten.

Die geometrische Strukturtheorie, die am Ende des 18. Jahrhunderts durch Hauy ermöglicht, dann von Bravais begonnen, von Sohncke fortgeführt und schließlich am Ende des 19. Jahrhunderts von Schoenflies und Fedorow vollendet wurde, betrachtet nur zwei Erfahrungsgesetze als grundlegend, das Homogenitätsgesetz und das Rationalitätsgesetz.

I. Homogenitätsgesetz und Rationalitätsgesetz.

Homogenitätsgesetz.

Schneidet man aus einem Kristall zwei beliebige, aber kongruente und parallele Polyeder heraus, so stimmen diese chemisch und physikalisch in jeder Hinsicht überein; daher muß auch die Struktur beider Polyeder die gleiche sein. Hieraus läßt sich eine für die Herleitung der möglichen Strukturen äußerst wertvolle Folgerung ziehen: Jede Struktur kann aufgeteilt werden in kongruente, parallele und lückenlos aneinandergrenzende endliche Bereiche derart, daß die irgendeinen dieser Bereiche erfüllende Atomgruppe kongruent und parallel den Atomgruppen aller übrigen Bereiche ist.

Durch diese Eigentümlichkeit der Strukturen ist die Homogenität der Kristalle bedingt und definiert!

Rationalitätsgesetz.

Dieses Gesetz, gegen Ende des 19. Jahrhunderts von R.-J. Hauy entdeckt, läßt sich u. a. wie folgt formulieren: Schneiden vier Kristallflächen von selbst oder bei Parallelverschiebung in eine fünfte Kristallfläche ein, wobei vier Schnittlinien a, b, c, d und auf zweien von diesen, etwa a und b, je zwei Abschnitte a_1 und a_2 bzw. b_1 und b_2 entstehen, so ist das Verhältnis der beiden Teilverhältnisse $\frac{a_1}{a_2}$ und $\frac{b_1}{b_2}$ gleich einer rationalen Zahl ϱ, also

$$\frac{a_1}{a_2} : \frac{b_1}{b_2} = \varrho. \quad \text{(Fig. 1)} \tag{1}$$

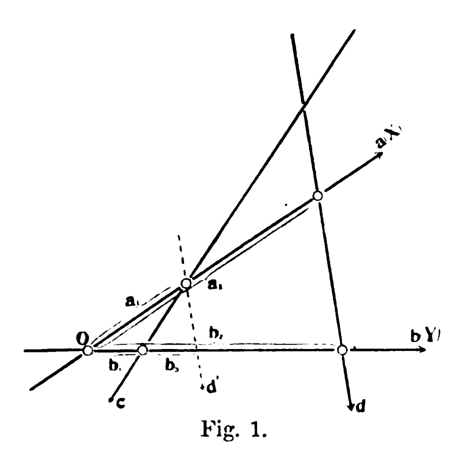


Fig. 1.

Alle Ebenen und Geraden, die dieses Verhalten zeigen, bezeichnet man, einerlei, ob sie als Kristallflächen bzw. Kristallkanten auftreten oder nicht, als rational.

Hieraus ergibt sich, daß die Richtungen rationaler Ebenen und Geraden eines Kristalles, insonderheit also seiner Flächen und Kanten in sehr einfacher Weise wie folgt definiert werden können.

Verschiebt man (Fig. 1) eine der vier Geraden, etwa d, parallel ihr selbst soweit, daß sie durch den Schnittpunkt zweier anderer, etwa a und c, geht und mithin auf b den Abschnitt $b_1 + b_3$ erzeugt, so ist nach einem bekannten Satz $\frac{a_1}{a_2} = \frac{b_1 + b_3}{b_2}$; hieraus und aus (1) folgt

$$\frac{b_1 + b_3}{b_1} = \varrho. \tag{2}$$

Man wählt nun irgend drei nichtkomplanare rationale Geraden

eines Kristalles zu Koordinatenachsen X, Y, Z und nennt die von irgendeiner rationalen Ebene E auf ihnen erzeugten Abschnitte a, b, c; schneidet dann irgendeine andere rationale Ebene E' die drei Strecken a'', b'', c'' und nach geeigneter Parallelverschiebung die drei Strecken a', b', c' ab, so verhalten sich nach obigem Rationalitätsgesetz

$$\frac{a}{a'} : \frac{b}{b'} : \frac{c}{c'} = h : k : l,$$

wo h, k und l ganzzahlig und teilerfremd sind. Man bezeichnet h, k, l als die **Indizes** der Ebene E' und das Zeichen (hkl) als ihr **Symbol**. Die willkürlich gewählte Ebene E mit den Achsenschnitten a, b, c erhält dann folgerichtig die Indizes

$$\frac{a}{a} = 1, \quad \frac{b}{b} = 1, \quad \frac{c}{c} = 1$$

und das Symbol (111) und wird als **Einheitsebene** des Kristalles bezeichnet.

Verschiebt man irgendeine rationale Gerade des betr. Kristalles parallel ihr selbst soweit, daß sie durch obigen Koordinatenursprung geht, und erhält dann ein beliebiger Punkt dieser Geraden die Koordinaten x, y, z, so verhalten sich

$$\frac{x}{a} : \frac{y}{b} : \frac{z}{c} = m : n : p,$$

wo m, n und p ganzzahlig und teilerfremd sind. Man bezeichnet m, n, p als die **Indizes** der Geraden und das Zeichen $[mnp]$ als ihr **Symbol**.

Liegt $[mnp]$ parallel (hkl), so ist offenbar

$$hm + kn + lp = 0. \tag{3}$$

Die Indizes m, n, p einer Geraden, die den Ebenen $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ parallel läuft, gehorchen der Gleichung

$$m : n : p = (k_1 l_2 - l_1 k_2) : (l_1 h_2 - h_1 l_2) : (h_1 k_2 - k_1 h_2). \tag{4}$$

Analog sind die Indizes h, k, l einer den Geraden $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ parallel laufenden Ebene der folgenden Gleichung unterworfen:

$$h : k : l = (n_1 p_2 - p_1 n_2) : (p_1 m_2 - m_1 p_2) : (m_1 n_2 - n_1 m_2). \tag{5}$$

II. Symmetrieklassen und Symmetriegruppen.

In formaler, nicht in realer Hinsicht vom Rationalitätsgesetz verschieden ist das **Symmetriegesetz** der Kristalle. Da, wie wir später sehen werden, unter den Operationen der eine Struktur beherrschenden Raumgruppe sich im allgemeinen auch Symmetrieoperationen befinden, haben wir solche nunmehr zu erörtern.

Gruppentheoretisches.

Die Symmetrie einer Figur ist gekennzeichnet durch die Symmetrieoperationen, die sie gestattet, d. h. die Operationen, durch welche sie in sich selbst übergeführt wird, ohne daß eine vorübergehende Deformation eintritt. Man unterscheidet folgende Symmetrieoperationen außer der Identität: Drehung $\mathfrak{A}_n$ um eine n-zählige Drehungsachse A_n, deren kleinster Drehungswinkel $\frac{2\pi}{n}$ ist; Spiegelung $\mathfrak{S}$ an einer Spiegelungsebene S; Drehspiegelung $\mathfrak{D}_n$, d. h. Drehung um eine n-zählige Drehspiegelungsachse D_n, gefolgt von Spiegelung an einer zu D_n senkrechten Drehspiegelungsebene S_n (oder in umgekehrter Reihenfolge, was die gleiche Wirkung hat); Inversion $\mathfrak{J}$ gegen ein Inversionszentrum J. Drehungsachse, Spiegelungsebene, Drehspiegelungsachse (nebst -Ebene) und Inversionszentrum bezeichnet man als Symmetrieelemente. Der Komplex aller Symmetrieelemente einer endlichen Figur heißt deren Symmetrieklasse, der Komplex aller ihrer Symmetrieoperationen wird als ihre Symmetriegruppe bezeichnet. Die Symmetrieoperationen jeder endlichen Figur bilden nämlich, wie Schoenflies (40) zeigte, eine Gruppe im Sinne der Gruppentheorie; eine Gruppe ist eine Reihe von Operationen derart, daß irgendwelche dieser Operationen, beispielsweise $\mathfrak{O}_1$ und $\mathfrak{O}_2$ nacheinander ausgeführt, einer Operation $\mathfrak{O}_n$ der Reihe äquivalent sind, d. h. die Figur aus irgendeiner Anfangslage in die gleiche Endlage überführen wie $\mathfrak{O}_n$. Man schreibt diese Tatsache

$$\mathfrak{O}_1 \cdot \mathfrak{O}_2 = \mathfrak{O}_n. \tag{6}$$

Das Produkt wird durch die Reihenfolge seiner Faktoren im allgemeinen beeinflußt, so daß

$$\mathfrak{O}_1 \cdot \mathfrak{O}_2 \neq \mathfrak{O}_2 \cdot \mathfrak{O}_1. \tag{7}$$

Für jede Symmetrieoperation existiert eine bestimmte endliche Anzahl von Wiederholungen, welche die endliche Figur in ihre Anfangslage zurückführt. Jeden Übergang einer Anfangslage in sie selbst bezeichnet man als Identität. In obiger Symbolik ist die Identität mit 1 zu bezeichnen und die Zahl der Wiederholungen einer Operation als Exponent zu schreiben. Mithin ist

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}_n^n &= 1 \\ \mathfrak{S}^2 &= 1 \\ \mathfrak{D}_n^n &= 1 \\ \mathfrak{J}^2 &= 1. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Da eine Drehung $\mathfrak{A}_n^m$ um A_n und eine entgegengesetzte Drehung von gleichem absoluten Winkel um die gleiche Achse zusammen die Identität geben, so ist jene entgegengesetzte Drehung offenbar $\mathfrak{A}_n^{-m}$ zu schreiben; gleiches gilt auch für Drehspiegelungen, so daß

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}_n^m \cdot \mathfrak{A}_n^{-m} = 1 \\ \mathfrak{D}_n^m \cdot \mathfrak{D}_n^{-m} = 1\,. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Nach **Schoenflies** (40) bezeichnet man Drehungen sowie die Identität als **Symmetrieoperationen erster Art**, Spiegelungen, Drehspiegelungen und Inversionen als **Symmetrieoperationen zweiter Art**; als **Symmetriegruppen erster Art** solche, die keine Operationen zweiter Art enthalten, als **Symmetriegruppen zweiter Art** diejenigen, welche Operationen zweiter Art besitzen.

Bilden $n - x$ der n Operationen einer Gruppe bereits für sich eine Gruppe, so heißt diese eine **Untergruppe** der ersteren.

Diejenigen Operationen einer Gruppe, aus denen durch Multiplikationen alle Operationen der Gruppe hervorgehen, heißen **erzeugende Operationen** der Gruppe; im allgemeinen können dieselben für eine und dieselbe Gruppe verschieden gewählt werden.

Zwischen Symmetrieoperationen oder zwischen Symmetrieelementen bestehen folgende 12 Beziehungen:

1. Ist $\frac{2\pi}{n}$ der kleinste Drehungswinkel einer Drehungsachse oder einer Drehspiegelungsachse, so ist n eine ganze Zahl, wenn man von unendlich kleinen Drehungen absieht.

2. Die Inversion ist identisch mit der dem Winkel π entsprechenden Operation einer beliebig gerichteten 2-zähligen Drehspiegelungsachse.

3. Jede Drehspiegelungsachse ist $2n$-zählig und zugleich eine n-zählige Drehungsachse.

4. Die Normale zweier geradzähligen Drehungsachsen, die den Winkel $\frac{2\pi}{n}$ einschließen, ist eine $\frac{n}{2}$-zählige Drehungsachse.

5. Die Schnittlinie zweier Spiegelungsebenen, die den Winkel $\frac{2\pi}{n}$ einschließen, ist eine $\frac{n}{2}$-zählige Drehungsachse.

6. Eine geradzählige Drehungsachse, eine zu ihr normale Spiegelungsebene und ein Inversionszentrum stehen in derartigen Beziehungen zueinander, daß, wenn $\mathfrak{U}$ eine halbe Umdrehung um jene Achse bedeutet, folgendes gilt:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{U}\cdot\mathfrak{S}=\mathfrak{S}\cdot\mathfrak{U}=\mathfrak{J}\\ \mathfrak{S}\cdot\mathfrak{J}=\mathfrak{J}\cdot\mathfrak{S}=\mathfrak{U}\\ \mathfrak{J}\cdot\mathfrak{U}=\mathfrak{U}\cdot\mathfrak{J}=\mathfrak{S}.\end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

7. Das Produkt von zwei Operationen erster Art ist eine Operation erster Art; das Produkt von zwei Operationen zweiter Art ist eine Operation erster Art; das Produkt von einer Operation erster Art und einer Operation zweiter Art ist eine Operation zweiter Art.

8. Jede Gruppe zweiter Art enthält gleichviele Operationen erster Art wie zweiter Art.

9. Man erhält alle Operationen zweiter Art einer Gruppe, indem man alle ihre Operationen erster Art mit einer und derselben beliebigen Operation zweiter Art der Gruppe multipliziert.

10. Zur Erzeugung jeder Gruppe zweiter Art läßt sich *mindestens eine* der Gruppen erster Art verwenden, indem man deren Operationen mit einer derartigen Operation zweiter Art multipliziert, daß die Drehungsachsen jener Gruppe in sich oder ineinander übergeführt werden; daraus folgt: die sämtlichen Operationen erster Art einer Gruppe zweiter Art bilden stets eine Untergruppe der letzteren.

11. Enthält eine Gruppe n Operationen und demnach eine Untergruppe derselben $n-x$ Operationen, so ist $\frac{n}{n-x}$ eine ganze Zahl.

12. Führt man mit einer Ebene, welche allgemeinste Lage gegenüber den Symmetrieelementen einer Symmetrieklasse besitzt, alle Operationen der jener Symmetrieklasse zugeordneten Symmetriegruppe aus, so besitzt die erzeugte Figur soviele Ebenen, als die Gruppe Operationen enthält.

Symmetriegesetz.

Aus dem weiter oben definierten Rationalitätsgesetz hat Chr. F. Hessel 1831 auf rein mathematischem Wege, also ohne Zuhilfenahme von sonstigen Erfahrungstatsachen oder von Hypothesen das folgende *Symmetriegesetz der Kristalle* abgeleitet: *Unter den unendlich vielen Symmetrieklassen sind mit dem Rationalitätsgesetz der Kristalle alle diejenigen und nur diejenigen vereinbar, welche keine anderen Drehungsachsen als 2-, 3-, 4- oder 6-zählige enthalten; daher gibt es im ganzen 32 kristallographische Symmetrieklassen.*

Diesen 32 Klassen sind ebensoviele Symmetriegruppen zugeordnet, und zwar 11 von der ersten Art und 21 von der zweiten Art.

Man faßt die 32 Gruppen bzw. Klassen nach einem gewissen Prinzip

Tabelle der 32 Symmetrieklassen oder Symmetriegruppen der Kristalle.

Name des Kristallsystems	Symmetrieklasse oder Symmetriegruppe: Name	Symbol	Spiegelungsebenen	Inversionszentrum	Drehungsachsen und Drehspiegelungsachsen
Regulär	Holoedrie	O^h	$3S$, $6S$	J	$3A_4, 4A_3 = 4D_6, 6A$
	Tetraedrische Hemiedrie	T^d	$6S$		$3A_2, 4A_3 = 4D_6$
	Plagiedrische Hemiedrie*	O			$3A_4, 4A_3, 6A$
	Pentagonale Hemiedrie	T^h	$3S$	J	$3A_2, 4A_3 = 4D_6$
	Tetartoedrie*	T			$3A_2, 4A_3$
Hexagonal	Holoedrie	D_6^h	$S, 3S, 3S$	J	A_6, $3A_2$, $3A_2$
	Hemimorphe Hemiedrie	C_6^v	$3S, 3S$		A_6
	Trapezoedrische Hemiedrie*	D_6			A_6, $3A_2$, $3A_2$
	Pyramidale Hemiedrie	C_6^h	S	J	A_6
	Hemimorphe Tetartoedrie*	C_6			A_6
	Trigonale Hemiedrie	D_3^h	$S, 3S$		A_3, $3A_2$
	Trigonale Tetartoedrie	C_3^h	S		A_3
Rhomboedrisch	Holoedrie	D_3^d	$3S$	J	$A_3 = D_6$, $3A_2$
	Hemimorphe Hemiedrie	C_3^v	$3S$		A_3
	Trapezoedrische Hemiedrie*	D_3			A_3, $3A_2$
	Pyramidale Hemiedrie	C_3^i		J	$A_3 = D_6$
	Tetartoedrie*	C_3			A_3
Tetragonal	Holoedrie	D_4^h	$S, 2S, 2S$	J	A_4, $2A_2$, $2A_2$
	Hemimorphe Hemiedrie	C_4^v	$2S, 2S$		A_4
	Trapezoedrische Hemiedrie*	D_4			A_4, $2A_2$, $2A_2$
	Pyramidale Hemiedrie	C_4^h	S	J	A_4
	Hemimorphe Tetartoedrie*	C_4			A_4
	Sphenoidische Hemiedrie	V^d	$2S$		$A_2 = D_4$, $2A_2$
	Sphenoidische Tetartoedrie	S_4			$A_2 = D_4$
Rhombisch	Holoedrie	V^h	S, S, S	J	A_2, A_2, A_2
	Hemiedrie*	V			A_2, A_2, A_2
	Hemimorphie	C_2^v	S, S		A_2
Monoklin	Holoedrie	C_2^h	S	J	A_2
	Hemimorphie*	C_2			A_2
	Hemiedrie	S	S		
Triklin	Holoedrie	S_2		J	
	Hemiedrie*	C_1			

zu 7 Kristallsystemen zusammen. Unter den Symmetriegruppen jedes Kristallsystems existiert eine und nur eine, welche alle übrigen als Untergruppen enthält; diese heißen Meroedrien, jene heißt Holoedrie. Eine Symmetriegruppe eines Kristallsystems kann allerdings auch Untergruppe einer Symmetriegruppe eines anderen Kristallsystems sein. Jede in einer der 32 Symmetriegruppen steckende Untergruppe ist selbst eine der 32 Symmetriegruppen.

Die vorstehende Tabelle enthält die Namen der Kristallsysteme und ihrer Symmetrieklassen bzw. -Gruppen, deren Schoenfliessche Symbole sowie die Symmetrieelemente der Klassen in der oben eingeführten Abkürzung.

Die gleichwertigen, d. h. durch die Operationen der Gruppe ineinander übergehenden Symmetrieelemente einer Klasse sind in der Tabelle stets summiert; so bedeutet beispielsweise $2\,S$ zwei gleichwertige, dagegen S, S zwei ungleichwertige Spiegelungsebenen.

Naturgemäß schließen die Symmetrieelemente jeder Klasse bestimmte Winkel miteinander ein; über die Größe dieser Winkel kann man sich leicht Rechenschaft geben oder Belehrung holen [1]).

Die Symmetriegruppen erster Art sind mit einem Stern versehen.

III. Raumgitter und Translationsgruppen.

Da Schoenflies (40), wie wir später sehen werden, gezeigt hat, daß der Struktur jedes Kristalles, wofern er dem Rationalitätsgesetz gehorcht, ein Raumgitter als Bauplan zugrunde liegen muß, so sollen jetzt die Raumgitter und die ihnen zugeordneten Translationsgruppen besprochen werden; jede eine Struktur beherrschende Raumgruppe enthält eine Translationsgruppe als Untergruppe.

Punktreihen, Netze und Raumgitter.

Liegen auf einer Geraden die Punkte A, B, C ... äquidistant, so bilden sie eine regelmäßige Punktreihe (Fig. 2); die konstante Ent-

A B C
—o——o——o——o—

Fig. 2.

fernung zweier Nachbarpunkte $AB = BC$ ... heißt der Parameter der Punktreihe.

1) Beispielsweise in Th. Liebisch, Grundriß der physikalischen Kristallographie. Leipzig 1896.

Schneidet eine ebene Schar paralleler und äquidistanter Geraden $g, g_1, g_2, g_3 \ldots$ eine zweite in der gleichen Ebene liegende Schar paralleler und äquidistanter Geraden $g', g_1', g_2', g_3' \ldots$, so bilden die Schnittpunkte $A, B, C, D \ldots, A', B', C', D' \ldots$ ein ebenes **Netz**; die Punkte heißen **Netzpunkte**, die Ebene **Netzebene** (Fig. 3). Legt man durch

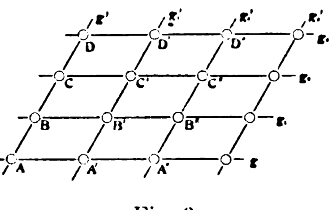


Fig. 3.

irgend zwei Punkte des Netzes eine Gerade, so enthält diese eine regelmäßige Punktreihe und wird in bezug auf das Netz als **Netzlinie** bezeichnet; jede Netzlinie bildet mit allen ihr parallelen Netzlinien eine Schar äquidistanter Geraden. Der Abstand benachbarter Geraden einer Schar heißt deren **primitiver Abstand**.

Schneiden einander im Raume drei Scharen paralleler, äquidistanter Ebenen $E, E_1, E_2 \ldots, E', E_1', E_2' \ldots, E'', E_1'', E_2'' \ldots$, so bilden deren Schnittpunkte ein **Raumgitter** (Fig. 4); die Punkte heißen **Gitterpunkte**. Legt man durch zwei Gitterpunkte eine Gerade, so enthält diese eine regelmäßige Punktreihe und heißt **Gitterlinie**; legt

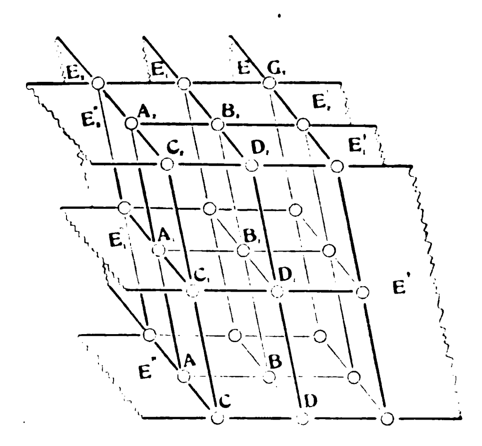


Fig. 4.

man durch drei nicht kollineare Gitterpunkte eine Ebene, so enthält diese ein Netz und heißt Gitterebene. Jede Gitterebene bildet mit allen ihr parallelen Gitterebenen eine Schar äquidistanter Ebenen. Der Abstand benachbarter Ebenen einer Schar heißt deren primitiver Abstand. Legt man durch einen Gitterpunkt eine Parallele zu einer Gitterlinie, so ist auch jene eine Gitterlinie. Legt man durch einen Gitterpunkt eine Parallelebene zu einer Gitterebene, so ist auch jene eine Gitterebene.

Rationalitätsgesetz der Raumgitter.

Wir wählen zunächst irgend drei Gitterlinien mit den Parametern a, b, c zu Koordinatenachsen X, Y, Z und bezeichnen diejenige Gitterebene, welche die Achsenschnitte a, b, c erzeugt, als Einheitsebene. Dann sind die Koordinaten jedes Gitterpunktes

$$x = \frac{m}{m_x} a, \quad y = \frac{n}{n_y} b, \quad z = \frac{p}{p_z} c,$$

wo m, n, p, m_x, n_y, p_z positive oder negative ganze Zahlen einschl. Null sind; ferner genügt dann jede Gitterebene der Gleichung

$$\frac{h}{h_x a} x + \frac{k}{k_y b} y + \frac{l}{l_z c} z = 1$$

und erzeugt die Achsenschnitte $\frac{h_x a}{h}, \frac{k_y b}{k}, \frac{l_z c}{l}$, wo h, k, l, h_x, k_y, l_z wieder positive oder negative ganze Zahlen sind.

Mithin gehorchen die Gitterlinien und Gitterebenen dem kristallographischen Rationalitätsgesetz (s. S. 55); jede Kristallkante muß einer Gitterlinie, jede Kristallfläche einer Gitterebene des der Kristallstruktur zugrunde liegenden Raumgitters parallel laufen, da andere Richtungen und Stellungen[1]) im Raumgitter jenem Gesetze nicht entsprechen.

Konjugierte Gitterlinien, Koordinaten und Symbole.

Jedes in einer Netzebene liegende Parallelogramm, dessen vier Eckpunkte Netzpunkte sind, soll Netzparallelogramm heißen; jedes in einem Raumgitter liegende Parallelepiped, dessen acht Eckpunkte Gitterpunkte sind, heiße Gitterparallelepiped. Enthält ein Netzparallelo-

1) „Stellung" heißt in der Mathematik die von Parallelverschiebungen unabhängige Lage einer Ebene, wie mir Herr O. Toeplitz freundlichst mitteilte.

gramm Netzpunkte **nur** in seinen Ecken, so nennen wir es ein **primitives Parallelogramm**; enthält ein Gitterparallelepiped Gitterpunkte **nur** in seinen Ecken, so soll es als **primitives Parallelepiped** bezeichnet werden.

Die Seiten eines primitiven Parallelogramms sowie die Kanten eines primitiven Parallelepipedons sind offenbar Parameter. Man bezeichnet zwei verschieden gerichtete Seiten eines primitiven Parallelogramms als ein **primitives Parameterpaar**, drei verschieden gerichtete Kanten eines primitiven Parallelepipedons als ein **primitives Parametertripel**. Zwei einem primitiven Parameterpaar parallele Netzlinien oder Gitterlinien nennt man **konjugiert**, ebenso drei einem primitiven Parametertripel parallele Gitterlinien. Jedes unendlich ausgedehnte Netz enthält nicht nur unendlich viele **kongruente** primitive Parallelogramme, sondern auch unendlich viele inkongruente, beispielsweise $AA'BB'$ oder $AA'B'B''$ oder $A''B'C'D$ in Fig. 3; jedes unendlich ausgedehnte Raumgitter enthält ebenfalls unendlich viele kongruente und unendlich viele inkongruente primitive Parallelepipeda, beispielsweise $OABCB'\ldots$ oder $OA'B'C'D'E'F'G'$ in Fig. 5.

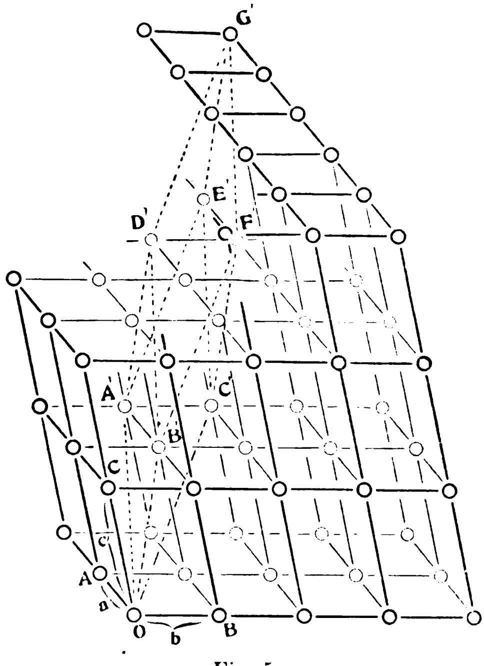


Fig. 5.

Um die Lage von Gitterpunkten, Gitterlinien, Parametern und Gitterebenen sowie auch die Eigenart von primitiven Parameterpaaren und -Tripeln nebst konjugierten Gitterlinien analytisch zu kennzeichnen, führen wir für jetzt und für den ganzen folgenden Bericht besondere Koordinaten ein.

Irgend drei konjugierte Gitterlinien mit den Parametern a, b, c, die demnach ein primitives Tripel bilden, dienen als Koordinatenachsen, auf denen die Einheitsebene die Achsenschnitte a, b, c erzeugt.

Dann hat jeder Gitterpunkt P die Koordinaten

$$x = \varrho m a, \quad y = \varrho n b, \quad z = \varrho p c, \tag{11}$$

wo ϱ ein ganzzahliger Faktor ist und m, n, p ganzzahlig und teilerfremd, positiv oder negativ sind. Durch die Wahl konjugierter Gitterlinien als Koordinatenachsen erlangen wir also, was sonst nicht der Fall ist (s. S. 63), den Vorteil, daß die Koeffizienten der Koordinaten aller Gitterpunkte ganzzahlig werden. Als Symbol von P schreiben wir $[\varrho m, \varrho n, \varrho p]$, während die durch P und den Koordinatenursprung O gehende Gitterlinie und alle ihr parallelen Gitterlinien das Symbol $[mnp]$ erhalten, welches analog dem Symbol einer Kristallkante ist (s. S. 56); auf der Gitterlinie $[mnp]$ liegen von O an gerechnet die Gitterpunkte $[0, 0, 0]$, $[m, n, p]$, $[2m, 2n, 2p]$, ..., so daß $[\varrho m, \varrho n, \varrho p]$ das Symbol des ϱten Gitterpunktes ist.

Richtung und Gegenrichtung einer Gitterlinie $[mnp]$ unterscheiden sich lediglich in den Vorzeichen aller drei Indizes m, n, p. Der Parameter einer Gitterlinie $[mnp]$ erhalte das Symbol $[m \cdot n \cdot p]$; da wir die auf den Koordinatenachsen liegenden Parameter mit a, b, c bezeichnet haben, so ist also $a = [1 \cdot 0 \cdot 0]$, $b = [0 \cdot 1 . 0]$, $c = [0 \cdot 0 \cdot 1]$. Der ϱ-fache Parameter heiße $[\varrho m \cdot \varrho n \cdot \varrho p]$.

Während wir für alle parallelen Gitterlinien unbedenklich dasselbe Symbol verwenden können, ist es wünschenswert, daß parallele Gitterebenen sich im Symbol unterscheiden lassen.

Unter den Gitterebenen einer Schar befindet sich stets eine einzige, deren Achsenschnitte sich schreiben lassen $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$, wo h, k, l ganzzahlig und teilerfremd, positiv oder negativ sind; sie liegt unter allen Gitterebenen O am nächsten. Die auf sie folgende Gitterebene hat die Achsenabschnitte $\frac{2a}{h}, \frac{2b}{k}, \frac{2c}{l}$, so daß die Gleichung der ϱten Gitterebene formuliert werden kann

$$\frac{h}{\varrho a} x + \frac{k}{\varrho b} y + \frac{l}{\varrho c} z = 1. \tag{12}$$

Von O an gerechnet erhalten danach die Gitterebenen der Schar die Symbole $\left(\frac{h}{0}, \frac{k}{0}, \frac{l}{0}\right)$, (h, k, l), $\left(\frac{h}{2}, \frac{k}{2}, \frac{l}{2}\right), \ldots, \left(\frac{h}{\varrho}, \frac{k}{\varrho}, \frac{l}{\varrho}\right)$, während die Schar durch (hkl) symbolisiert werde. Zwei parallele Gitterebenen, die auf entgegengesetzten Seiten von O gleichweit von O abliegen, unterscheiden sich lediglich in den Vorzeichen sämtlicher Indizes h, k, l; Analoges gilt für zwei entsprechende Gitterpunkte. Diese kürzlich vom Verf. (24) eingeführte Symbolik gestattet folgendes sehr einfache Rechnen.

Liegt ein Gitterpunkt $[\varrho_1 m, \varrho_1 n, \varrho_1 p]$ in der Gitterebene $\left(\frac{h}{\varrho_2}, \frac{k}{\varrho_2}, \frac{l}{\varrho_2}\right)$, so muß sein

$$hm + kn + lp = \frac{\varrho_2}{\varrho_1}. \tag{13}$$

Läuft die Gitterlinie $[mnp]$ der Schar (hkl) parallel, so ist

$$hm + kn + lp = 0. \tag{14}$$

Läuft eine Gitterlinie $[mnp]$ zwei Scharen $(h_1 k_1 l_1)$ und $(h_2 k_2 l_2)$ parallel, so gilt

$$m : n : p = (k_1 l_2 - l_1 k_2) : (l_1 h_2 - h_1 l_2) : (h_1 k_2 - k_1 h_2). \tag{15}$$

Liegt eine Schar (hkl) zweien Gitterlinien $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ parallel, so besteht folgende Gleichung

$$h : k : l = (n_1 p_2 - p_1 n_2) : (p_1 m_2 - m_1 p_2) : (m_1 n_2 - n_1 m_2). \tag{16}$$

Für konjugierte Gitterlinien sowie für primitive Parameterpaare und Parametertripel ergeben sich folgende Kriterien, die schon Bravais (8) entdeckt und dann H. Hilton (17) sehr verständlich dargelegt hat.

Sind zwei Gitterlinien $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ konjugiert, d. h. bilden ihre Parameter $[m_1 \cdot n_1 \cdot p_1]$ und $[m_2 \cdot n_2 \cdot p_2]$ ein primitives Paar, so gilt, wenn h, k, l drei teilerfremde ganze Zahlen bedeuten,

$$\begin{vmatrix} n_1 p_1 \\ n_2 p_2 \end{vmatrix} = h, \quad \begin{vmatrix} p_1 m_1 \\ p_2 m_2 \end{vmatrix} = k, \quad \begin{vmatrix} m_1 n_1 \\ m_2 n_2 \end{vmatrix} = l. \tag{17}$$

Hierin sind h, k, l die Indizes der den beiden Gitterlinien parallelen Schar (hkl) von Gitterebenen.

Sind drei Gitterlinien $[m_1 n_1 p_1]$, $[m_2 n_2 p_2]$ und $[m_3 n_3 p_3]$ konjugiert, d. h. bilden die Parameter $[m_1 \cdot n_1 \cdot p_1]$, $[m_2 \cdot n_2 \cdot p_2]$ und $[m_3 \cdot n_3 \cdot p_3]$ ein primitives Tripel, so ist

$$\begin{vmatrix} m_1 n_1 p_1 \\ m_2 n_2 p_2 \\ m_3 n_3 p_3 \end{vmatrix} = \pm 1. \tag{18}$$

Liegen in einer Gitterebene zwei Koordinatenachsen, beispielsweise X und Y, so sind zwei ihr parallele konjugierte Gitterlinien $[m_1 n_1 0]$ und $[m_2 n_2 0]$ offenbar mit Z, also mit $[001]$ konjugiert; dann ergibt sich aus (18)

$$\begin{vmatrix} m_1 n_1 \\ m_2 n_2 \end{vmatrix} = +1. \qquad (18a)$$

Sind zwei parallel der Schar (hkl) liegende konjugierte Gitterlinien zu einer Gitterlinie $[m_3 n_3 p_3]$ konjugiert, so sind alle parallel (hkl) liegenden konjugierten Paare zu $[m_3 n_3 p_3]$ konjugiert; man sagt dann, (hkl) und $[m_3 n_3 p_3]$ seien konjugiert, wofür sich aus (17) und (18) folgende Bedingung ergibt

$$hm_3 + kn_3 + lp_3 = +1. \qquad (18b)$$

Ein Netzparallelogramm verbraucht oder absorbiert von jedem seiner 4 Eckpunkte $1/4$, da in jedem Eckpunkte 4 Netzparallelogramme aneinanderstoßen; es absorbiert von jedem etwa auf einer seiner 4 Seiten liegenden Netzpunkte $1/2$, da längs jeder Seite 2 Netzparallellogramme zusammenstoßen; es absorbiert schließlich jeden in seinem Innern gelegenen Netzpunkt völlig.

Analog absorbiert ein Gitterparallelepiped von jedem seiner 8 Eckpunkte $1/8$, von jedem auf einer seiner 12 Kanten gelegenen Gitterpunkte $1/4$, von jedem in einer seiner 6 Flächen befindlichen Gitterpunkte $1/2$ und schließlich wieder jeden inneren Gitterpunkt völlig.

Nunmehr lassen sich folgende zwei Sätze aussprechen:

1. Sind 2 aneinanderstoßende Seiten eines Netzparallelogramms in einem Raumgitter gleich den Strecken $[\varrho_1 m_1 \cdot \varrho_1 n_1 \cdot \varrho_1 p_1]$ und $[\varrho_2 m_2 \cdot \varrho_2 n_2 \cdot \varrho_2 p_2]$, so absorbiert das Netzparallelogramm $\delta \varrho_1 \varrho_2$ Gitterpunkte, wenn δ der größte gemeinsame Teiler der drei Determinanten

$$\begin{vmatrix} n_1 p_1 \\ n_2 p_2 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} p_1 m_1 \\ p_2 m_2 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} m_1 n_1 \\ m_2 n_2 \end{vmatrix} \text{ ist.}$$

2. Sind drei aneinanderstoßende Kanten eines Gitterparallelepipeds gleich den Strecken $[\varrho_1 m_1 \cdot \varrho_1 n_1 \cdot \varrho_1 p_1]$, $[\varrho_2 m_2 \cdot \varrho_2 n_2 \cdot \varrho_2 p_2]$ und $[\varrho_3 m_3 \cdot \varrho_3 n_3 \cdot \varrho_3 p_3]$, so absorbiert das Gitterparallelepiped $\Delta \varrho_1 \varrho_2 \varrho_3$ Gitterpunkte, wo

$$\Delta = \begin{vmatrix} m_1 n_1 p_1 \\ m_2 n_2 p_2 \\ m_3 n_3 p_3 \end{vmatrix} \text{ ist.}$$

Aus 2. folgt ein Spezialfall von 1. Liegen in dem Netz zwei Koordinatenachsen, etwa X und Y, so werden zwei der drei Determinanten von 1. gleich Null und mithin die dritte $\begin{vmatrix} m_1 n_1 \\ m_2 n_2 \end{vmatrix} = \delta$, so daß wieder die Zahl der absorbierten Punkte gleich $\delta \varrho_1 \varrho_2$ ist.

Gitterkonstanten. Inhalte und Winkel.

Ein Raumgitter ist im allgemeinsten Fall durch 6 Konstanten, die sog. Gitterkonstanten, definiert; es sind die Parameter a, b, c irgend dreier konjugierten Gitterlinien X, Y, Z und die Winkel α, β, γ zwischen deren positiven Richtungen. Statt α, β, γ kann man auch A, B, C als Supplemente derjenigen Winkel einführen, welche die Koordinatenebenen YZ, ZX, XY in dem von den positiven Achsenrichtungen $+X$, $+Y$, $+Z$ gebildeten Oktanten einschließen.

Diese Konstanten sind den gleichnamigen kristallographischen Konstanten eines triklinen Kristalles analog, nur daß dessen sog. „Achsenschnitte" a, b, c im allgemeinen weder Parameter noch konjugiert sind.

Wir geben nunmehr folgende Strecken, Inhalte und Winkel als Funktionen der Gitterkonstanten.

Der Parameter P einer Gitterlinie $[mnp]$ ergibt sich aus

$$P^2 = a^2 m + b^2 n + c^2 p + 2bcnp\cos\alpha + 2capm\cos\beta + 2abmn\cos\gamma. \tag{19}$$

Der Inhalt F eines primitiven Parallelogramms der Schar (hkl) von Gitterebenen folgt aus

$$\begin{aligned} F^2 = {} & h^2 b^2 c^2 \sin^2\alpha + k^2 c^2 a^2 \sin^2\beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2\gamma \\ & + 2klbca^2 \sin\beta\sin\gamma\cos A + 2lhcab^2 \sin\gamma\sin\alpha\cos B \\ & + 2hkabc^2 \sin\alpha\sin\beta\cos C. \end{aligned} \tag{20}$$

Das Volumen V eines primitiven Parallelepipeds ist

$$V = 2abc\sqrt{\sin s\sin(s-\alpha)\sin(s-\beta)\sin(s-\gamma)}, \tag{21}$$

wo $s = \frac{\alpha+\beta+\gamma}{2}$.

Der Außenwinkel φ zweier Gitterebenen (h_1, k_1, l_1) und (h_2, k_2, l_2), d. h. das Supplement desjenigen Winkels, in welchem der Koordinatenursprung O liegt, folgt aus

$$\begin{aligned} \cos\varphi = \frac{a^2b^2c^2}{F_1\cdot F_2}\Big\{ & \frac{h_1 h_2 \sin^2\alpha}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2 \sin^2\gamma}{c^2} \\ & + \frac{(k_1 l_2 + l_1 k_2)\sin\beta\sin\gamma\cos A}{bc} + \frac{(l_1 h_2 + h_1 l_2)\sin\gamma\sin\alpha\cos B}{ca} \\ & + \frac{(h_1 k_2 + k_1 h_2)\sin\alpha\sin\beta\cos C}{ab}\Big\}, \end{aligned} \tag{22}$$

wo F_1 bzw. F_2 der Inhalt eines primitiven Parallelogramms von (h_1, k_1, l_1) bzw. (h_2, k_2, l_2) ist.

Der Winkel ψ zweier Gitterlinien $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ (über Richtung und Gegenrichtung vgl. S. 65) ergibt sich aus

$$\cos \psi = \frac{1}{P_1 \cdot P_2} \Big\{ a^2 m_1 m_2 + b^2 n_1 n_2 + c^2 p_1 p_2 + bc(n_1 p_2 + p_1 n_2) \cos \alpha + ca(p_1 m_2 + m_1 p_2) \cos \beta + ab(m_1 n_2 + n_1 m_2) \cos \gamma \Big\}, \tag{23}$$

wo P_1 und P_2 die Parameter von $[m_1 n_1 p_1]$ und von $[m_2 n_2 p_2]$ sind.

Der Einfallswinkel ω einer Gitterlinie $[mnp]$ gegenüber dem Lot einer Gitterebene (h, k, l) folgt aus

$$\cos \omega = \frac{2\, abc\, (hm + kn + lp) \sqrt{\sin s \sin (s-\alpha) \sin (s-\beta) \sin (s-\gamma)}}{F \cdot P}, \tag{24}$$

wo P der Parameter von $[mnp]$ und F der Inhalt eines primitiven Parallelogramms von (h, k, l) ist.

Gleichung (20) besagt, daß alle Arten von primitiven Parallelogrammen einer und derselben Gitterebene den gleichen Inhalt haben; Gleichung (21) zeigt, daß alle Arten von primitiven Parallelepipeden eines und desselben Raumgitters das gleiche Volumen besitzen. Danach ist der primitive Abstand d der Gitterebenen einer Schar

$$d = \frac{V}{F}, \tag{25}$$

wo F der Inhalt der primitiven Parallelogramme der betr. Gitterebenen und V das Volumen der primitiven Parallelepipeda des betr. Raumgitters ist.

Die Gleichungen (19) bis (21) sind schon 1848 von Bravais (8) entwickelt, die Gleichungen (22) bis (24) habe ich den von Liebisch (26) gegebenen nachgeformt.

Man kann den Wert $\frac{1}{P}$ als Reihendichte auffassen, $\frac{1}{F}$ als Netzdichte und $\frac{1}{V}$ als Gitterdichte. Der „mittlere Abstand" nach Poisson ist für Netzpunkte gleich $\sqrt{F}$, für Gitterpunkte gleich $\sqrt[3]{V}$.

Ermittelung des Netzes einer Gitterebene.

Man ermittelt zwei der Gitterebene (h, k, l) parallele konjugierte Gitterlinien $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ und bestimmt nach (19) deren Parameter P_1 und P_2 sowie nach (23) ihren Winkel ψ. Zwei Symbole $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ findet man wie folgt.

Nach (14) muß sein

$$hm_1 + kn_1 + lp_1 = 0 \quad \text{und} \quad hm_2 + kn_2 + lp_2 = 0$$

und nach (17)

$$n_1 p_2 - p_1 n_2 = h, \quad p_1 m_2 - m_1 p_2 = k, \quad m_1 n_2 - n_1 m_2 = l.$$

Setzt man in $hm_1 + kn_1 + lp_1 = 0$ für m_1, n_1 oder p_1, beispielsweise für p_1, irgendeine positive oder negative ganze Zahl (einschl. Null) ein, so liefert die diophantische Gleichung $hm_1 + kn_1 = - lp_1$ unendlich viele Paare m_1, n_1; wählt man irgendein Paar aus, so ist eine Gitterlinie $[m_1 n_1 p_1]$ gefunden. Setzt man dann in irgendeine der drei Gleichungen (17) die entsprechenden zwei Indizes der Gitterlinie $[m_1 n_1 p_1]$ ein, beispielsweise n_1 und p_1 in $n_1 p_2 - p_1 n_2 = h$, so resultieren unendlich viele Wertepaare n_2, p_2. Wählt man irgendein Paar aus und setzt entweder n_2 in $m_1 n_2 - n_1 m_2 = l$ ein oder p_2 in $p_1 m_2 - m_1 p_2 = k$, so ergibt sich m_2 und somit das Symbol $[m_2 n_2 p_2]$.

Translationen und Translationsgruppen.

Es gibt zwei Methoden, eine Punktreihe, ein Netz oder ein Raumgitter herzustellen. Das oben (s. S. 61) angewandte Verfahren kann als geometrisches, das folgende als kinematisches bezeichnet werden.

Sind $\mathfrak{T}_x$, $\mathfrak{T}_y$, $\mathfrak{T}_z$ drei endliche nicht komplanare Translationen und werden diese Operationen in dem gleichen Sinne multipliziert wie oben (s. S. 57) die Symmetrieoperationen, so ergibt sich folgendes. Ein Punkt liefert, wenn er den Translationen $\mathfrak{T}_x$, $\mathfrak{T}_x^2$, $\mathfrak{T}_x^3, \ldots$ unterworfen wird, eine regelmäßige Punktreihe; den Translationen

$$\mathfrak{T}_x, \mathfrak{T}_x^2, \mathfrak{T}_x^3 \ldots, \quad \mathfrak{T}_y, \mathfrak{T}_y^2, \mathfrak{T}_y^3 \ldots$$

unterworfen, liefert er ein Netz, und endlich den Translationen

$$\mathfrak{T}_x, \mathfrak{T}_x^2, \mathfrak{T}_x^3, \ldots, \quad \mathfrak{T}_y, \mathfrak{T}_y^2, \mathfrak{T}_y^3, \ldots, \quad \mathfrak{T}_z, \mathfrak{T}_z^2, \mathfrak{T}_z^3, \ldots$$

unterworfen, ein Raumgitter. Andrerseits wird die Punktreihe, das Netz, das Raumgitter durch eben jene Translationen in sich selbst übergeführt.

Alle Translationen einer Punktreihe bilden zusammen eine lineare Translationsgruppe, alle Translationen eines Netzes eine ebene Translationsgruppe und alle Translationen eines Raumgitters eine räumliche Translationsgruppe; hierbei ist unter einer Gruppe wieder eine derartige Reihe von Operationen verstanden, daß irgend zwei der Operationen, etwa $\mathfrak{T}_1$ und $\mathfrak{T}_2$, nacheinander ausgeführt, einer Operation $\mathfrak{T}_3$ der Reihe äquivalent sind, d. h. die gleiche Wirkung wie diese haben. Wir schreiben dieses

$$\mathfrak{T}_1 \cdot \mathfrak{T}_2 = \mathfrak{T}_3. \tag{26}$$

Da die Reihenfolge der Translationen deren Gesamteffekt nicht beeinflußt, so ergibt sich

$$\mathfrak{T}_1 \cdot \mathfrak{T}_2 = \mathfrak{T}_2 \cdot \mathfrak{T}_1. \tag{27}$$

Zwei gleich große, aber entgegengesetzte Translationen $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{T}^{-1}$ ergeben, nacheinander ausgeführt, die Identität, also

$$\mathfrak{T} \cdot \mathfrak{T}^{-1} = 1. \qquad (26a)$$

Eine Translationsgruppe enthält alle und nur diejenigen Translationen, die einen Punkt der Reihe bzw. des Netzes bzw. des Gitters in einen anderen Punkt jenes Gebildes überführen.

Beschreibt eine Translation einen Parameter, so heißt sie primitiv; beschreiben zwei Translationen ein primitives Parameterpaar, so bilden sie ein primitives Translationenpaar; beschreiben drei Translationen ein primitives Parametertripel, so bilden sie ein primitives Translationentripel.

Obige erzeugenden Translationen $\mathfrak{T}_x$, $\mathfrak{T}_y$, $\mathfrak{T}_z$ sind primitiv und bilden drei primitive Paare sowie ein primitives Tripel.

Ist eine Translation $\mathfrak{T}_1$ äquivalent den Translationen $\mathfrak{T}_x^m$, $\mathfrak{T}_y^n$, $\mathfrak{T}_z^p$, so daß also $\mathfrak{T}_1 = \mathfrak{T}_x^m \cdot \mathfrak{T}_y^n \cdot \mathfrak{T}_z^p$, wo m, n, p stets positive oder negative ganze Zahlen einschl. Null sein müssen, so ist $\mathfrak{T}_1$ primitiv, wenn

$$m, n, p \text{ teilerfremd.} \qquad (28)$$

Bilden zwei Translationen

$$\mathfrak{T}_1 = \mathfrak{T}_x^{m_1} \cdot \mathfrak{T}_y^{n_1} \cdot \mathfrak{T}_z^{p_1} \quad \text{und} \quad \mathfrak{T}_2 = \mathfrak{T}_x^{m_2} \cdot \mathfrak{T}_y^{n_2} \cdot \mathfrak{T}_z^{p_2}$$

ein primitives Paar, so ist

$$\begin{vmatrix} n_1 p_1 \\ n_2 p_2 \end{vmatrix} = h, \quad \begin{vmatrix} p_1 m_1 \\ p_2 m_2 \end{vmatrix} = k, \quad \begin{vmatrix} m_1 n_1 \\ m_2 n_2 \end{vmatrix} = l, \qquad (29)$$

wo h, k, l teilerfremd sind.

Bilden schließlich drei Translationen

$$\mathfrak{T}_1 = \mathfrak{T}_x^{m_1} \cdot \mathfrak{T}_y^{n_1} \cdot \mathfrak{T}_z^{p_1}, \quad \mathfrak{T}_2 = \mathfrak{T}_x^{m_2} \cdot \mathfrak{T}_y^{n_2} \cdot \mathfrak{T}_z^{p_2} \quad \text{und} \quad \mathfrak{T}_3 = \mathfrak{T}_x^{m_3} \cdot \mathfrak{T}_y^{n_3} \cdot \mathfrak{T}_z^{p_3}$$

ein primitives Tripel, so gilt

$$\begin{vmatrix} m_1 n_1 p_1 \\ m_2 n_2 p_2 \\ m_3 n_3 p_3 \end{vmatrix} = +1. \qquad (30)$$

Die Gleichheit von (29) und (30) mit (17) und (18) kennzeichnet die Analogie zwischen Gittern und Translationsgruppen. Jedem Gitter ist eine Translationsgruppe eindeutig zugeordnet, und wie jeder möglichen Struktur ein Raumgitter als Schema zugrunde liegt, so enthält die eine Struktur beherrschende Raumgruppe eine Translationsgruppe als Untergruppe.

Die 7 Gattungen und die 14 Arten von Raumgittern.

Schon 1848 hat Bravais (8), dem wir überhaupt die Theorie der Gitter verdanken, alle möglichen Arten von Raumgittern — im ganzen

14 — abgeleitet; zu einer und derselben Art rechnet man alle diejenigen Gitter, welche die gleiche Symmetrie besitzen und ohne Änderung ihrer Symmetrie durch eine homogene Deformation ineinander übergeführt werden können. Faßt man alle Gitterarten von gleicher Symmetrie zu einer Gattung zusammen, so ergeben sich 7 Gattungen.

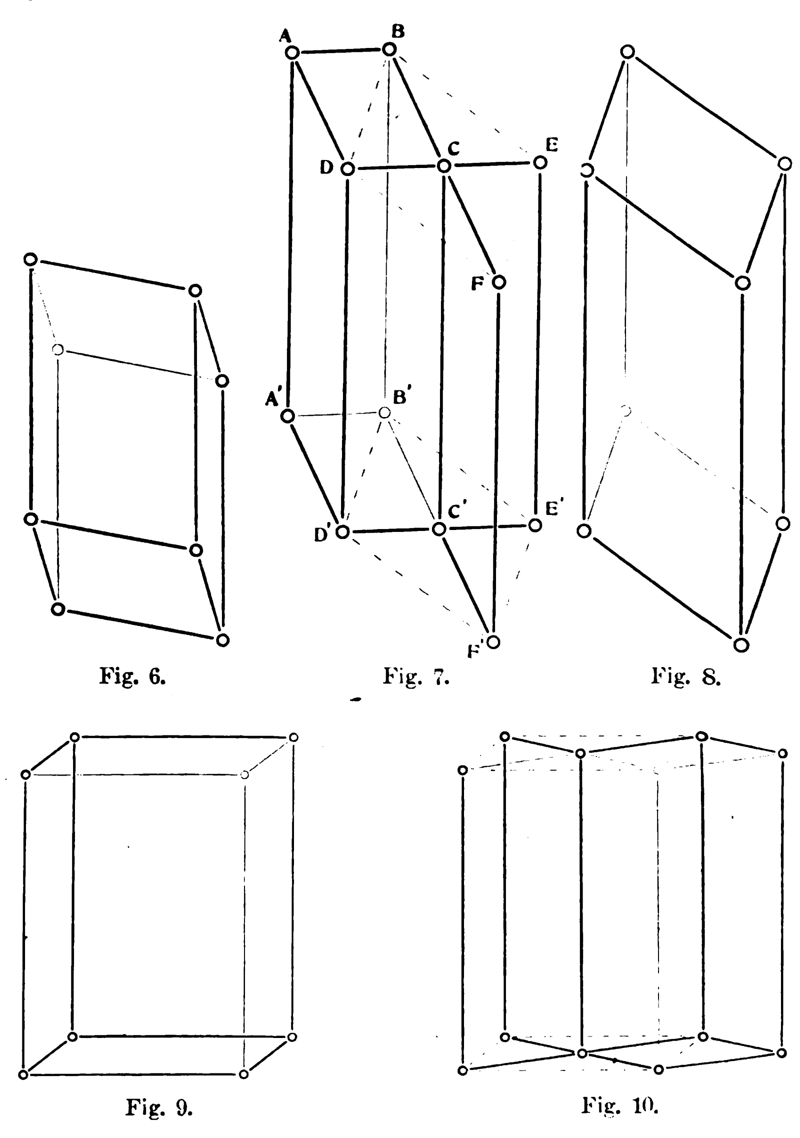


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Fig. 9. Fig. 10.

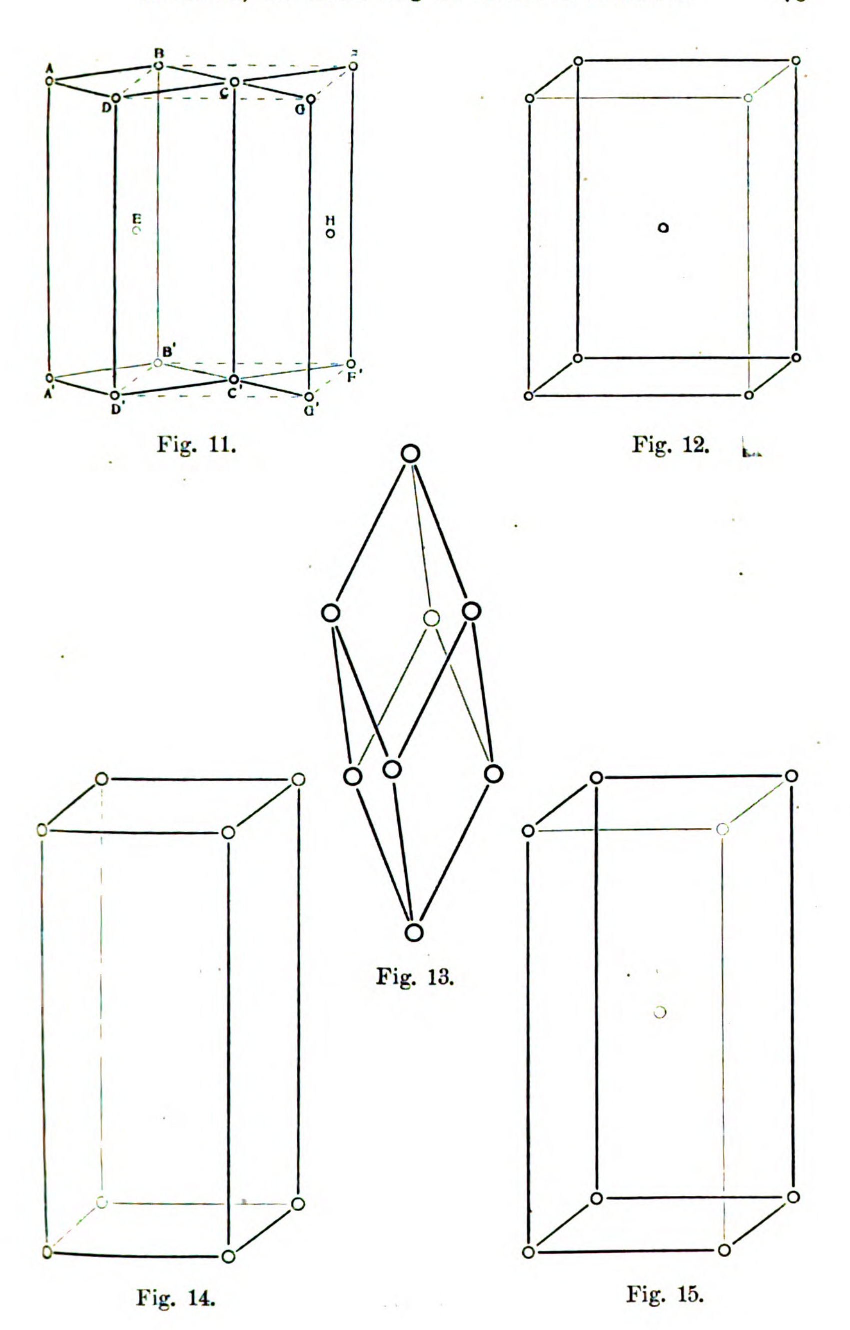


Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

deren Symmetrie mit derjenigen der 7 Holoedrien der Kristallsysteme (vgl. die Tabelle von S. 60) identisch ist. Es existiert also kein Gitter, welches eine andere Symmetrie hätte, als das Rationalitätsgesetz den

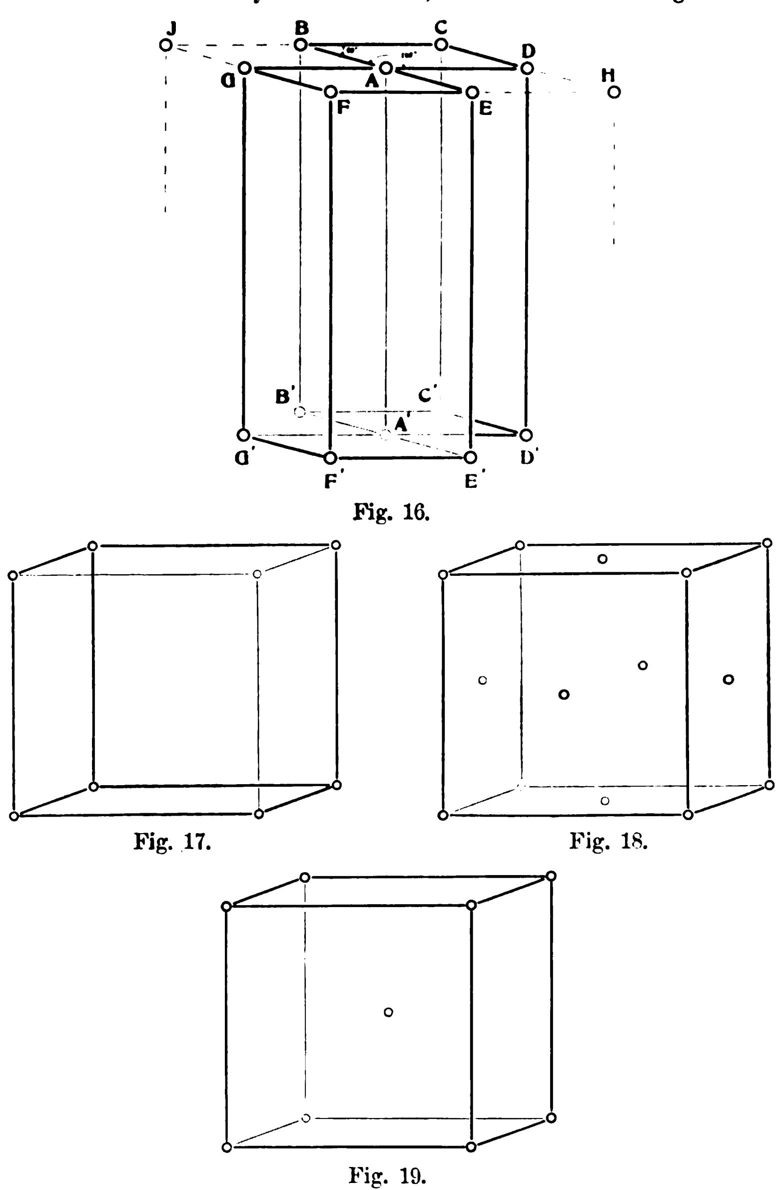


Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Kristallen vorschreibt; das war übrigens schon früher daraus zu schließen, daß alle Gitter dem Rationalitätsgesetz gehorchen (s. S. 63).

Die Figuren 6 bis 19 veranschaulichen die 14 Gitterarten, indem sie deren charakteristische Figur darstellen; diese ist der kleinste in seinen Ecken mit je einem Gitterpunkt besetzte Parallelflächner, der die Symmetrie des ganzen Gitters besitzt und mit seinesgleichen lückenlos aneinander gereiht das ganze Gitter erzeugt; Bravais (8) nannte ihn daher „solide générateur“. Primitive Parallelepipede würden z. T. nicht so anschaulich wirken, da in mancher Gitterart kein primitives Parallelepipedon von der Symmetrie der Gitterart existiert.

Die folgende Tabelle der 14 Arten von Gittern oder von Translationsgruppen beschreibt jene charakteristischen Figuren und gibt die zugehörige Gattung an sowie das Schoenfliessche Symbol der Art.

Tabelle der 14 Arten von Raumgittern oder von Translationsgruppen.

Gattung der Gitterart oder der Translationsgruppenart	Charakteristische Figur	Textfigur Nr.	Symbol der Art
Triklin	Schiefwinkliges Parallepiped	6	Γ
Monoklin	Gerade rhomboidische Säule	7	Γ_m
	Schiefe rhombische Säule	8	Γ_m'
Rhombisch	Quader	9	Γ_v
	Gerade rhombische Säule	10	Γ_v'
	Raumzentrierte gerade rhombische Säule	11	Γ_v''
	Raumzentrierter Quader	12	Γ_v'''
Rhomboedrisch	Rhomboeder	13	Γ_{rh}
Tetragonal	Quader mit quadratischer Basis	14	Γ_q
	Raumzentrierter Quader mit quadratischer Basis	15	Γ_q'
Hexagonal	Gerade regelmäßig sechsseitige Säule mit zentrierter Basis	16	Γ_h
Regulär	Würfel	17	Γ_c
	Flächenzentrierter Würfel	18	Γ_c'
	Raumzentrierter Würfel	19	Γ_c''

IV. Raumsysteme und Raumgruppen.

Wie Schoenflies (40) zeigte, ist jeder möglichen Struktur eine Raumgruppe, d. h. eine Gruppe von Operationen derart zuzuordnen, daß die Struktur durch jede und nur durch jede dieser Operationen in sich selbst übergeht. Sieht man von Raumgruppen mit unendlich kleinen Bewegungen ab, so ergibt sich der allgemeinste aller Schoenfliesschen Sätze: Jede Gruppe von Operationen, die irgendeine unendlich große homogene räumliche Anordnung mit ihr selbst zur Deckung bringen, ist identisch mit einer der kristallographisch möglichen Raumgruppen.

Die Eigenschaften der Raumgruppen.

Eine Raumgruppe enthält unter ihren Operationen stets sowohl Translationen als auch Symmetrieoperationen und nichts anderes. Bilden $n - x$ der n Operationen einer Raumgruppe eine Gruppe für sich, so heißt diese eine Untergruppe der Raumgruppe. So bilden u. a. stets alle Translationen einer Raumgruppe eine Gruppe für sich, die übrigens stets zu einer der oben mitgeteilten 14 Arten von Translationsgruppen gehört. Stets bildet auch ein Teil der Symmetrieoperationen einer Raumgruppe eine Gruppe für sich, die überdies immer mit einer der kristallographischen Symmetriegruppen identisch ist. Endlich bilden auch immer die sämtlichen Translationen einer Raumgruppe zusammen mit einem Teil der Symmetrieoperationen der letzteren eine Gruppe für sich, die obendrein identisch mit einer kristallographisch möglichen Raumgruppe ist.

Die in einer Raumgruppe enthaltene Translationsgruppe gewährleistet, daß jede von der Raumgruppe beherrschte Struktur dem Rationalitätsgesetz der Kristalle gehorcht und somit einen möglichen Kristall darstellt.

Die Zahl der Operationen einer Raumgruppe ist unendlich groß, da die Zahl der Translationen als unendlich groß erkannt wurde.

Wie in der Darstellung der Symmetriegruppen und der Translationsgruppen schreiben wir auch hier wieder die Tatsache, daß zwei Operationen $\mathfrak{O}_1$ und $\mathfrak{O}_2$ einer Operation $\mathfrak{O}_3$ oder $\mathfrak{O}_4$ äquivalent sind,

$$\mathfrak{O}_1 \cdot \mathfrak{O}_2 = \mathfrak{O}_3 \tag{31}$$

oder

$$\mathfrak{O}_2 \cdot \mathfrak{O}_1 = \mathfrak{O}_4, \tag{32}$$

wobei im allgemeinen

$$\mathfrak{O}_3 \neq \mathfrak{O}_4. \tag{33}$$

Unter den Symmetrieoperationen der Raumgruppen finden sich nicht nur alle in den Symmetriegruppen auftretenden Arten, sondern

überdies zwei neue, die **Schraubungen** und die **Gleitspiegelungen**. Eine Schraubung vom kleinsten Winkel $\frac{2\pi}{n}$ um eine n-zählige Schraubungsachse $A_{n,t}$ sei mit $\mathfrak{A}_{n,t}$ bezeichnet, wo t die dem Winkel $\frac{2\pi}{n}$ entsprechende **Translationskomponente** der Schraubung ist; eine Schraubung vom doppelten Winkel heißt dann folgerichtig $\mathfrak{A}_{n,t}{}^2$. Eine Gleitspiegelung an einer Gleitspiegelungsebene S_t soll, wenn sie die kleinste Translationskomponente t enthält, mit $\mathfrak{S}_t$ bezeichnet werden, und wenn sie den doppelten Gleitbetrag enthält, mit $\mathfrak{S}_t{}^2$; die Gleitung erfolgt stets nach einer in der Gleitspiegelungsebene selbst liegenden Richtung. Die Reihenfolge von Gleitung und Drehung einer Schraubung ist ohne Einfluß auf die Wirkung, ebenso die Reihenfolge von Gleitung und Spiegelung einer Gleitspiegelung. Im Gegensatz zu allen übrigen Symmetrieoperationen lassen die Schraubungen und die Gleitspiegelungen ebenso wie die Translationen keinen einzigen Punkt an Ort und Stelle. Schraubungsachsen und Drehungsachsen faßt man zusammen als **Symmetrieachsen**, Gleitspiegelungsebenen und Spiegelungsebenen als **Symmetrieebenen**.

Die Schraubungen gehören zu den Symmetrieoperationen erster Art, die Gleitspiegelungen zu denen zweiter Art.

Man nennt zwei Symmetrieoperationen **isomorph**, wenn sie in der Richtung der Symmetrieachse und in der Größe des kleinsten Drehungswinkels bzw. in der Richtung der Symmetrieebene übereinstimmen. Also sind z. B. eine Drehung $\mathfrak{A}_n$ und eine Schraubung $\mathfrak{A}_{n,t}$ isomorph, wenn ihre Achsen A_n und $A_{n,t}$ einander parallel sind; ebenso eine Spiegelung $\mathfrak{S}$ und eine Gleitspiegelung $\mathfrak{S}_t$, wenn ihre Ebenen S und S_t einander parallel verlaufen. Zwei Gruppen von Operationen heißen **isomorph**, wenn jeder Symmetrieoperation der einen eine Symmetrieoperation der andern und zugleich jeder Symmetrieoperation der andern eine Symmetrieoperation der einen isomorph ist.

Nunmehr läßt sich das kristallographisch wichtigste Ergebnis der **Schoenfliesschen** Untersuchungen so aussprechen: Sieht man von Raumgruppen mit unendlich kleinen Bewegungen ab, so ist **jede Raumgruppe einer der 32 kristallographischen Symmetriegruppen isomorph und sind jeder kristallographischen Symmetriegruppe gewisse Raumgruppen isomorph**.

Diejenigen Raumgruppen, die einer Symmetriegruppe erster Art isomorph sind und demnach nur Bewegungen, nämlich Translationen, Drehungen und Schraubungen enthalten, heißen **Raumgruppen erster**

Art oder Bewegungsgruppen; alle übrigen werden als Raumgruppen zweiter Art bezeichnet.

Die Zusammensetzung von Symmetrieoperationen zur Bildung einer Raumgruppe wird von folgendem Gesetz des Isomorphismus beherrscht: Die Richtung der resultierenden Symmetrieachse oder Symmetrieebene sowie der resultierende Drehungswinkel bestimmen sich aus den gleichen Gesetzen wie bei der Zusammensetzung von Symmetrieoperationen zu Symmetriegruppen.

Die Richtungen von Gleitspiegelungsebenen sowie die Richtungen und Zähligkeiten von Schraubungsachsen unterliegen also den früheren Regeln (s. S. 58).

Im übrigen aber bringt das Auftreten von Translationen und Translationskomponenten folgende 15 gegenüber den Symmetriegruppen neuen Sätze mit sich:

1. Das Produkt von zwei Umklappungen, deren Achsen U und U' den Winkel $\frac{2\pi}{n}$ bilden und einander nicht schneiden, ist äquivalent einer Schraubung vom Winkel $\frac{4\pi}{n}$, deren Achse $A_{\frac{n}{2},t}$ das gemeinsame Lot von U und U' und deren Translationskomponente t gleich dem doppelten senkrechten Abstand von U und U' ist.

2. Das Produkt zweier Schraubungen vom Winkel π, deren Achsen einander schneiden, ist äquivalent einer Umklappung um eine zu ihnen senkrechte Achse, die nicht durch ihren Schnittpunkt geht.

3. Das Produkt einer Umklappung und einer Schraubung vom Winkel π, deren Achsen einander schneiden, ist äquivalent einer Umklappung, deren Achse senkrecht zu ihnen liegt und die Achse der Schraubung schneidet.

4. Liegt ein Inversionszentrum J im senkrechten Abstande $\frac{t}{2}$ von einer Spiegelungsebene S, so existiert eine zweizählige, mit der kleinsten Translationskomponente t behaftete Schraubungsachse $A_{2,t}$, welche durch J geht und auf S senkrecht steht; das Produkt von je zweien jener drei Symmetrieoperationen ist äquivalent der dritten.

5. Liegt ein Inversionszentrum J in einer Gleitspiegelungsebene S_t, so existiert eine zweizählige Drehungsachse A_2, welche senkrecht auf S_t steht und von J um $\frac{t}{2}$ in der Richtung t entfernt ist; das Produkt aus je zweien jener drei Symmetrieoperationen ist äquivalent der dritten.

6. Liegt ein **Inversionszentrum** J im Abstande $\frac{t_1}{2}$ von einer Gleitspiegelungsebene S_{t_1}, so existiert eine zweizählige Schraubungsachse $A_{2,t}$, welche auf S_{t_1} senkrecht steht und von J um $\frac{t_2}{2}$ in der Richtung t_2 entfernt ist; das Produkt von je zweien jener drei Symmetrieoperationen ist äquivalent der dritten.

7. Liegen zwei Inversionszentren J und J' um d entfernt, so existiert in der Richtung ihrer Verbindungsstrecke d eine Translation von der Größe $2d$; das Produkt aus je zweien jener drei Operationen ist der dritten äquivalent.

8. Sind zwei n-zählige Drehungsachsen A_n und A_n' einander parallel und um d entfernt, so existiert eine zu ihnen senkrechte Translation $\mathfrak{T}^m$, deren Strecke $m\tau = 2d \sin\frac{\pi}{n}$ ist; das Produkt aus je zweien der drei Operationen $\mathfrak{A}_n$, $\mathfrak{A}_n'$, $\mathfrak{T}^m$ ist der dritten äquivalent.

9. Sind zwei Spiegelungsebenen S und S' einander parallel und um d entfernt, so existiert parallel d eine Translation von der Größe $2d$; das Produkt aus je zweien jener drei Operationen ist der dritten äquivalent.

10. Liegt eine n-zählige Schraubungsachse $A_{n,t}$ in einer Spiegelungsebene S, so existiert eine Gleitspiegelungsebene S_t, welche mit S den Winkel $\frac{\pi}{n}$ bildet und $A_{n,t}$ enthält; das Produkt von je zweien jener drei Symmetrieoperationen ist der dritten äquivalent.

11. Liegt eine Drehungsachse A_n in einer Gleitspiegelungsebene S_t, so existiert eine Gleitspiegelungsebene S_t', welche mit der ersteren den Winkel $\frac{\pi}{n}$ bildet und A_n enthält; das Produkt von je zweien jener drei Symmetrieoperationen ist der dritten äquivalent.

12. Eine Drehung oder eine Schraubung und eine parallel deren Achse liegende Translation sind „vertauschbare" Operationen, d. h. der Wert ihres Produktes wird durch ihre Reihenfolge nicht beeinflußt.

13. Eine Spiegelung oder eine Gleitspiegelung und eine parallel ihrer Ebene liegende Translation sind vertauschbar.

14. Die dem kleinsten Drehungswinkel $\frac{2\pi}{n}$ einer n-zähligen Schraubungsachse $A_{n,t}$ entsprechende Translationskomponente t kann nur folgende Werte annehmen: $0, \frac{\tau}{n}, \frac{2\tau}{n}, \ldots \frac{(n-1)\tau}{n}$, wo τ die parallel t

liegende primitive Translation der Raumgruppe und $n = 2, 3, 4$ oder 6 ist.

15. Die kleinste Translationskomponente t einer Gleitspiegelung $\mathfrak{S}_t$ kann nur folgende Werte annehmen: $0, \frac{\tau_1}{2}, \frac{\tau_2}{2}, \frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$, wo τ_1, τ_2 ein parallel der Gleitspiegelungsachse S_t liegendes primitives Translationenpaar ist.

Raumsysteme.

Wie man jeder Symmetriegruppe eine Symmetrieklasse und jeder Translationsgruppe ein Gitter zuordnen kann, so entspricht jeder Raumgruppe ein Raumsystem, d. i. ein System von periodisch im unendlichen Raum verteilten Symmetrieelementen, an welches die Symmetrieoperationen der betr. Raumgruppe gebunden sind und welches durch jede Operation der Raumgruppe in sich übergeführt wird.

Nennen wir das Raumgitter, welches durch die Translationen einer Raumgruppe erzeugt wird und, von Parallelverschiebungen abgesehen, offenbar in bestimmter Weise zu den Symmetrieelementen des entsprechenden Raumsystems orientiert ist, Gruppengitter, so können wir über die Raumsysteme folgendes aussagen.

Alle Symmetrieachsen eines Raumsystems verlaufen parallel zu Gitterlinien des Gruppengitters und senkrecht zu Gitterebenen desselben.

Alle Symmetrieebenen eines Raumsystems verlaufen parallel zu Gitterebenen des Gruppengitters und senkrecht zu Gitterlinien desselben.

Alle einander parallelen Symmetrieachsen eines Raumsystems durchstoßen jede ihnen nicht parallele Gitterebene des Gruppengitters in Punkten, die kongruente und parallel ineinander gestellte Netze bilden: diese Netze sind dem Netz jener Gitterebenen des Gruppengitters kongruent und parallel.

Die Inversionszentren eines Raumsystems bilden kongruente und parallele Gitter, die auch dem Gruppengitter kongruent und parallel sind.

Hat ein Raumsystem eine Schar von Gleitspiegelungsebenen, so hat die mit ihm isomorphe Symmetrieklasse eine Spiegelungsebene.

Enthält ein Raumsystem eine Schar n-zähliger Schraubungsachsen, so besitzt die isomorphe Symmetrieklasse eine n-zählige Drehungsachse.

Es können in einem Raumsystem eine Schar n-zähliger und eine Schar $2n$-zähliger oder $3n$-zähliger Symmetrieachsen einander parallel laufen; dann muß offenbar die dem Raumsystem isomorphe Symmetrieklasse eine $2n$-zählige bzw. eine $3n$-zählige Drehungsachse enthalten.

Die Fig. 20—25 stellen Raumsysteme dar, die jetzt als Beispiele kurz beschrieben werden sollen.

Fig. 20. Ein mit der rhombischen Hemiedrie (V; s. Tabelle auf S. 60) isomorphes Raumsystem. Die Linien bedeuten drei Scharen zweizähliger Drehungsachsen, die einander zu je dreien unter rechten Winkeln schneiden. Das Gruppengitter hat die Konstanten a, b, c, $\alpha = BOC$, $\beta = COA$, $\gamma = AOB$, so daß $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Symbol $\mathfrak{V}^1$.

Fig. 21. Ein ebenfalls mit der rhombischen Hemiedrie (V) iso-

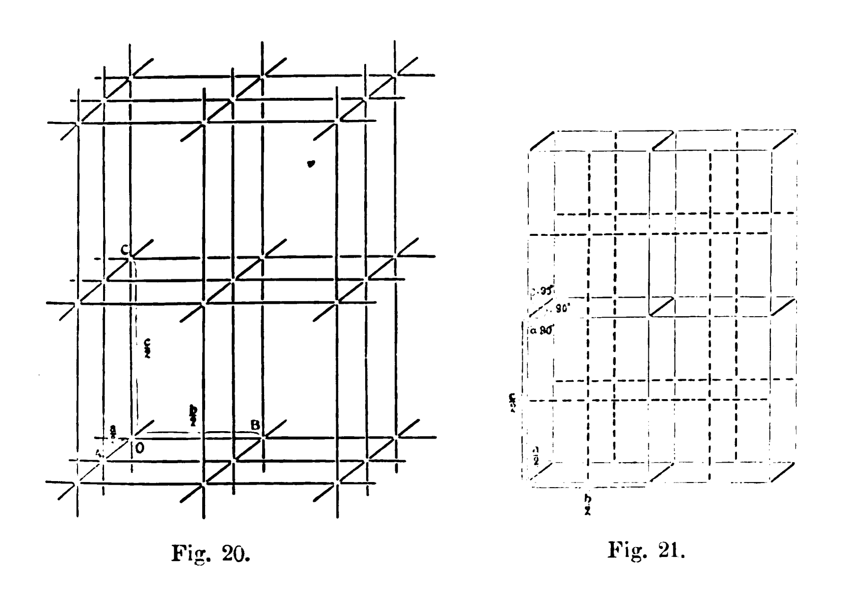


Fig. 20. Fig. 21.

morphes Raumsystem. Die stark ausgezogenen Linien bedeuten eine Schar zweizähliger Drehungsachsen, die gestrichelten bedeuten zwei Scharen zweizähliger Schraubungsachsen, welche einander schneiden, während sie zu den Drehungsachsen windschief verlaufen. Das Gruppengitter hat die Konstanten a, b, c, $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Symbol $\mathfrak{V}^3$.

Fig. 22. Ein mit der rhombischen Hemimorphie (C_2^v) isomorphes Raumsystem. Die ausgezogenen Linien bedeuten Gleitspiegelungsebenen mit der Translationskomponente $\frac{a}{2}$, die gestrichelten stellen Gleitspiegelungsebenen mit der Komponente $\frac{b}{2}$ dar; beide Scharen stehen senk-

recht aufeinander. Ihnen parallel verlaufen zwei Scharen zweizähliger Drehungsachsen (volle bzw. leere Kreise). Die Konstanten des Gruppengitters sind a, b, c, $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Symbol $\mathfrak{C}_{2,v}{}^8$.

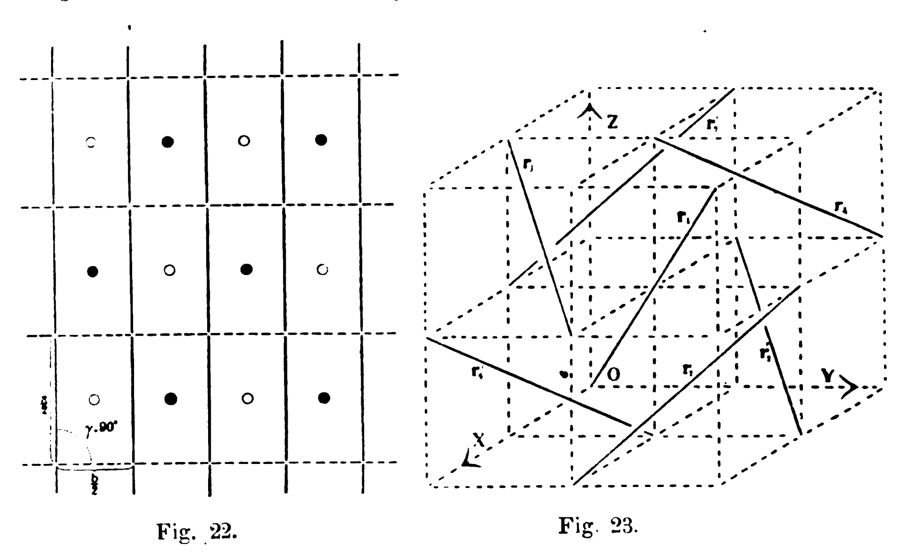


Fig. 22. Fig. 23.

Fig. 23 zeigt die Verteilung von vier sämtlich windschief zueinander verlaufenden Scharen dreizähliger Drehungsachsen (ausgezogene Linien) in einem mit der regulären Tetartoedrie (T) isomorphen Raumsystem.

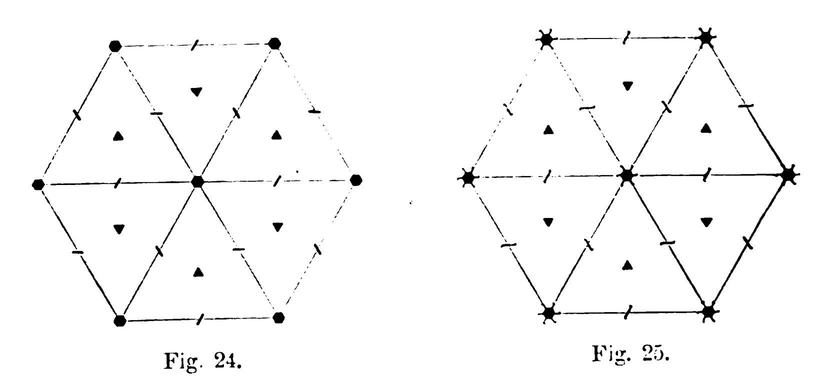


Fig. 24. Fig. 25.

Nicht dargestellt sind die außerdem noch vorhandenen drei Scharen zweizähliger Schraubungsachsen, welche die Kanten der gestrichelten acht kleinen Würfel halbieren und diesen Kanten parallel gehen; ihre

Translationskomponenten sind $\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}$, wenn dies die Kanten der kleinen Würfel sind. Das Gruppengitter hat die Konstanten $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Symbol $\mathfrak{T}^4$.

Fig. 24. Ein mit der hemimorphen Tetartoedrie des hexagonalen Kristallsystems (C_6) isomorphes Raumsystem. Es verlaufen einander parallel (senkrecht zur Zeichnungsebene) je eine Schar 6-zähliger, 3-zähliger und 2-zähliger Drehungsachsen. Die Konstanten des Gruppengitters sind $a = b$, c, $\alpha = \beta = 90^0$, $\gamma = 60^0$. Symbol $\mathfrak{C}_6{}^1$.

Fig. 25. Ebenfalls ein mit der Symmetrieklasse C_6 isomorphes Raumsystem; es verlaufen senkrecht zur Zeichnungsebene je eine Schar 6-zähliger und 2-zähliger Schraubungsachsen sowie 3-zähliger Drehungsachsen. Daher muß (wie auch im vorigen Falle) die Drehungsachse der isomorphen Symmetrieklasse 6-zählig sein. Gitterkonstanten wie soeben. Symbol $\mathfrak{C}_6{}^6$.

Die 230 Arten von Raumgruppen bzw. Raumsystemen.

Nachdem Sohncke (42) i. J. 1879 alle 65 Raumgruppen erster Art oder Bewegungsgruppen entwickelt hatte, leitete Schoenflies (40) i. J. 1891 sämtliche Raumgruppen ab, nämlich 65 erster und 165 zweiter Art. Diesen 230 Raumgruppenarten entsprechen offenbar ebensoviele Arten von Raumsystemen. Die Raumsysteme oder Raumgruppen einer und derselben Art enthalten Gruppengitter oder Translationsgruppen von gleicher Art, aber sie unterscheiden sich durch die Konstanten dieser ihrer Gruppengitter oder Translationsgruppen.

Das einem Raumsystem zugeordnete Gruppengitter gehört im allgemeinen zu einer Gitterart desjenigen Kristallsystems, welches die mit dem Raumsystem isomorphe Symmetrieklasse umfaßt; jedoch befinden sich unter den mit einer rhomboedrischen Symmetrieklasse isomorphen Raumsystemen stets auch solche, die ein hexagonales Gruppengitter statt eines rhomboedrischen enthalten.

Unter den Gruppengittern der mit irgendeiner Symmetrieklasse isomorphen Raumsysteme finden sich stets alle Gitterarten desjenigen Kristallsystems, welches jene Symmetrieklasse in sich schließt.

Die folgende Tabelle gibt für jede der 32 Symmetriegruppen die ihr isomorphen Raumgruppenarten an, zusammengefaßt nach der in ihnen steckenden Translationsgruppenart und bezeichnet mit ihrem Schoenfliesschen Symbol.

Tabelle der 230 Arten von Raumgruppen bzw. Raumsystemen.

Kristallsystem	Symmetriegruppe bzw. Symmetrieklasse	Anzahl der Arten von Raumgruppen bzw. Raumsystemen	Art der Translationsgruppe bzw. des Gruppengitters	Symbole der Arten von Raumgruppen bzw. Raumsystemen
Triklin	C_1	1	Γ_τ	$\mathfrak{C}_1$
	S_2	1	Γ_τ	$\mathfrak{C}_i$
Monoklin	S	2	Γ_m	$\mathfrak{C}_s^1$, $\mathfrak{C}_s^2$
		2	Γ_m'	$\mathfrak{C}_s^3$, $\mathfrak{C}_s^4$
	C_2	2	Γ_m	$\mathfrak{C}_2^1$, $\mathfrak{C}_2^2$
		1	Γ_m'	$\mathfrak{C}_2^3$
	C_2^h	4	Γ_m	$\mathfrak{C}_{2,h}^1$, $\mathfrak{C}_{2,h}^2$, $\mathfrak{C}_{2,h}^4$, $\mathfrak{C}_{2,h}^5$
		2	Γ_m'	$\mathfrak{C}_{2,h}^3$, $\mathfrak{C}_{2,h}^6$
Rhombisch	C_2^v	10	Γ_v	$\mathfrak{C}_{2,v}^1$ bis $\mathfrak{C}_{2,v}^{10}$
		7	Γ_v'	$\mathfrak{C}_{2,v}^{11}$ bis $\mathfrak{C}_{2,v}^{17}$
		2	Γ_v''	$\mathfrak{C}_{2,v}^{18}$, $\mathfrak{C}_{2,v}^{19}$
		3	Γ_v'''	$\mathfrak{C}_{2,v}^{20}$ bis $\mathfrak{C}_{2,v}^{22}$
	V	4	Γ_v	$\mathfrak{V}^1$ bis $\mathfrak{V}^4$
		2	Γ_v'	$\mathfrak{V}^5$, $\mathfrak{V}^6$
		1	Γ_v''	$\mathfrak{V}^7$
		2	Γ_v'''	$\mathfrak{V}^8$, $\mathfrak{V}^9$
	V^h	16	Γ_v	$\mathfrak{V}_h^1$ bis $\mathfrak{V}_h^{16}$
		6	Γ_v'	$\mathfrak{V}_h^{17}$ bis $\mathfrak{V}_h^{22}$
		2	Γ_v''	$\mathfrak{V}_h^{23}$, $\mathfrak{V}_h^{24}$
		4	Γ_v'''	$\mathfrak{V}_h^{25}$ bis $\mathfrak{V}_h^{28}$
Rhomboedrisch	C_3	3	Γ_h	$\mathfrak{C}_3^1$ bis $\mathfrak{C}_3^3$
		1	Γ_{rh}	$\mathfrak{C}_3^4$
	C_3^i	1	Γ_h	$\mathfrak{C}_{3,i}^1$
		1	Γ_{rh}	$\mathfrak{C}_{3,i}^2$
	C_3^v	4	Γ_h	$\mathfrak{C}_{3,v}^1$ bis $\mathfrak{C}_{3,v}^4$
		2	Γ_{rh}	$\mathfrak{C}_{3,v}^5$, $\mathfrak{C}_{3,v}^6$
	D_3	6	Γ_h	$\mathfrak{D}_3^1$ bis $\mathfrak{D}_3^6$
		1	Γ_{rh}	$\mathfrak{D}_3^7$
	D_3^d	4	Γ_h	$\mathfrak{D}_{3,d}^1$ bis $\mathfrak{D}_{3,d}^4$
		2	Γ_{rh}	$\mathfrak{D}_{3,d}^5$, $\mathfrak{D}_{3,d}^6$

Kristallsystem	Symmetriegruppe bzw. Symmetrieklasse	Anzahl der Arten von Raumgruppen bzw. Raumsystemen	Art der Translationsgruppe bzw. des Gruppengitters	Symbole der Arten von Raumgruppen bzw. Raumsystemen
Tetragonal	S_4	1	Γ_q	$\mathfrak{S}_4^1$
		1	Γ_q'	$\mathfrak{S}_4^2$
	C_4	4	Γ_q	$\mathfrak{C}_4^1$ bis $\mathfrak{C}_4^4$
		2	Γ_q'	$\mathfrak{C}_4^5$, $\mathfrak{C}_4^6$
	C_4^v	8	Γ_q	$\mathfrak{C}_{4,v}^1$ bis $\mathfrak{C}_{4,v}^8$
		4	Γ_q'	$\mathfrak{C}_{4,v}^9$ bis $\mathfrak{C}_{4,v}^{12}$
	C_4^h	4	Γ_q	$\mathfrak{C}_{4,h}^1$ bis $\mathfrak{C}_{4,h}^4$
		2	Γ_q'	$\mathfrak{C}_{4,h}^5$, $\mathfrak{C}_{4,h}^6$
	V^d	8	Γ_q	$\mathfrak{V}_d^1$ bis $\mathfrak{V}_d^8$
		4	Γ_q'	$\mathfrak{V}_d^9$ bis $\mathfrak{V}_d^{12}$
	D_4	8	Γ_q	$\mathfrak{D}_4^1$ bis $\mathfrak{D}_4^8$
		2	Γ_q'	$\mathfrak{D}_4^9$, $\mathfrak{D}_4^{10}$
	D_4^h	16	Γ_q	$\mathfrak{D}_{4,h}^1$ bis $\mathfrak{D}_{4,h}^{16}$
		4	Γ_q'	$\mathfrak{D}_{4,h}^{17}$ bis $\mathfrak{D}_{4,h}^{20}$
Hexagonal	C_3^h	1	Γ_h	$\mathfrak{C}_{3,h}^1$
	D_3^h	4	Γ_h	$\mathfrak{D}_{3,h}^1$ bis $\mathfrak{D}_{3,h}^4$
	C_6	6	Γ_h	$\mathfrak{C}_6^1$ bis $\mathfrak{C}_6^6$
	C_6^v	4	Γ_h	$\mathfrak{C}_{6,v}^1$ bis $\mathfrak{C}_{6,v}^4$
	C_6^h	2	Γ_h	$\mathfrak{C}_{6,h}^1$, $\mathfrak{C}_{6,h}^2$
	D_6	6	Γ_h	$\mathfrak{D}_6^1$ bis $\mathfrak{D}_6^6$
	D_6^h	4	Γ_h	$\mathfrak{D}_{6,h}^1$ bis $\mathfrak{D}_{6,h}^4$
Regulär	T	2	Γ_c	$\mathfrak{T}^1$, $\mathfrak{T}^4$
		1	Γ_c'	$\mathfrak{T}^2$
		2	Γ_c''	$\mathfrak{T}^3$, $\mathfrak{T}^5$
	T^h	3	Γ_c	$\mathfrak{T}_h^1$, $\mathfrak{T}_h^2$, $\mathfrak{T}_h^6$
		2	Γ_c'	$\mathfrak{T}_h^3$, $\mathfrak{T}_h^4$
		2	Γ_c''	$\mathfrak{T}_h^5$, $\mathfrak{T}_h^7$
	T^d	2	Γ_c	$\mathfrak{T}_d^1$, $\mathfrak{T}_d^4$
		2	Γ_c'	$\mathfrak{T}_d^2$, $\mathfrak{T}_d^5$
		2	Γ_c''	$\mathfrak{T}_d^3$, $\mathfrak{T}_d^6$
	O	4	Γ_c	$\mathfrak{O}^1$, $\mathfrak{O}^2$, $\mathfrak{O}^6$, $\mathfrak{O}^7$
		2	Γ_c'	$\mathfrak{O}^3$, $\mathfrak{O}^4$
		2	Γ_c''	$\mathfrak{O}^5$, $\mathfrak{O}^8$
	O^h	4	Γ_c	$\mathfrak{O}_h^1$ bis $\mathfrak{O}_h^4$
		4	Γ_c'	$\mathfrak{O}_h^5$ bis $\mathfrak{O}_h^8$
		2	Γ_c''	$\mathfrak{O}_h^9$, $\mathfrak{O}_h^{10}$

V. Die möglichen Strukturen.

Raumteilungen und Punktsysteme.

Man kann jedes Raumsystem restlos in konvexe ebenflächige Polyeder zerlegen, die einander kongruent oder spiegelbildlich gleich und dazu so orientiert gegen die Symmetrieelemente des Raumsystems sind, daß durch jede Operation der betr. Raumgruppe jedes Polyeder mit einem andern und keines mit sich selbst zur Deckung gebracht wird. Jede derartige Aufteilung eines Raumsystems heißt regelmäßige Raumteilung, und jedes obige Polyeder wird als kleiner Fundamentalbereich, φ, bezeichnet. Im allgemeinen vermag ein Raumsystem mehrere derartige Raumteilungen zu liefern, deren kleine Fundamentalbereiche φ, φ', φ'' ... heißen mögen; sind v, v', v'' ... die Volumina von φ, φ', φ'' ..., so ist stets

$$v = v' = v'' \ldots \tag{34}$$

Legt man nun ins Innere oder auch auf die Oberfläche eines Bereiches φ in beliebiger Weise Punkte und führt sodann alle Operationen der betr. Raumgruppe aus, so entsteht offenbar eine regelmäßige Raumteilung mit unendlich vielen Bereichen φ. Die Punkte aller dieser Bereiche bilden ein regelmäßiges Punktsystem; dieses besitzt im allgemeinen zwar Häufungsstellen, doch wiederholen sich letztere unendlich oft und in periodischer Weise. Jedes regelmäßige Punktsystem besteht lediglich aus ineinandergestellten Raumgittern, welche sowohl miteinander als auch mit dem Gruppengitter des erzeugenden Raumsystems kongruent und parallel sind. Bezeichnet man das Volumen ihrer primitiven Parallelepipeda Π mit V, so gilt

$$V = vN, \tag{35}$$

wo N die Flächenzahl der allgemeinsten Kristallform derjenigen Symmetrieklasse bedeutet, welche mit dem erzeugenden Raumsystem isomorph ist.

Nach Vorhergehendem ist auch $V = v'N = v''N = \cdots$

Im übrigen muß hervorgehoben werden, daß in den Raumteilungen der allgemeinsten Raumsysteme keine N Bereiche φ oder φ' oder φ'' usw., so wie sie liegen, ein Parallelepiped Π oder Π' oder Π'' usw. bilden.

Aus Obigem folgt, daß die Zahl x der das Punktsystem bildenden Raumgitter folgende Gleichung befriedigt:

$$x = qN, \tag{36}$$

wo q die Zahl der von einem Bereiche φ absorbierten Punkte ist; bei

der Berechnung der Zahl q zählt jeder Punkt $\frac{1}{m}$, wenn m die Zahl derjenigen Bereiche φ ist, die den Punkt miteinander gemein haben.

Daher ist in Anbetracht der Gleichung (35) die Zahl x der das Punktsystem bildenden Raumgitter offenbar zugleich die Anzahl der von jedem beliebigen primitiven Parallelepiped Π des Gruppengitters absorbierten Punkte, und zwar unabhängig von jeder beliebigen Parallelverschiebung des Gruppengitters gegenüber dem Punktsystem.

Jede Art Π, Π', Π'' ... von Parallelepipeden des Gruppengitters stellt eine regelmäßige Raumteilung in große Fundamentalbereiche dar; durch jede Translation der Raumgruppe wird jedes Π in ein anderes und keines in sich selbst übergeführt, ebenso jedes Π', Π'' ... Außer diesen unendlich vielen Arten primitiver Parallelepipede lassen sich aber für ein und dasselbe Raumsystem noch unendlich viele allgemeinere Arten von Paralleloedern (Parallelflächnern) angeben, die nicht mit Π, Π', Π'' ... identisch sind, jedoch ebenfalls durch jede Translation der Raumgruppe ineinander übergeführt werden. Jedes solche Paralleloeder ist ein großer Fundamentalbereich, Φ. Von solchen gibt es also unendlich viele Arten Φ, Φ', Φ'' ..., und die Parallelepipedarten Π, Π', Π'' ... sind Spezialfälle derselben. Jeder Bereich von der Art Φ, Φ', Φ'' ... eines Raumsystems hat das Volumen V und absorbiert daher x Punkte, wo V und x wieder die Gleichungen (35) und (36) befriedigen.

Aus der Definition von φ ergibt sich, daß kein Symmetrieelement des Raumsystems außer Schraubungsachsen oder Gleitspiegelungsebenen ins Innere von φ eindringt und daß ein im Innern eines Bereiches φ liegender Punkt weder in sich noch in einen andern Punkt dieses Bereiches übergeht. Wenn also ein Punkt des Punktsystems durch eine Symmetrieoperation der erzeugenden Raumgruppe in sich selbst übergeführt wird, so muß er auf der Oberfläche eines Bereiches φ, d. h. auf der Grenze mehrerer Bereiche φ liegen.

Als gleichartig bezeichnen wir alle und nur diejenigen Punkte eines Systems, die durch irgendeine Operation der erzeugenden Raumgruppe ineinander übergehen.

Geht ein Punkt, allen Symmetrieoperationen der Raumgruppe unterworfen, $w$mal in sich über, so heißt er w-wertig. Jeder Bereich Φ absorbiert von sämtlichen einander gleichartigen w-wertigen Punkten die Anzahl n, wo

$$n = \frac{N}{w} = \frac{x}{qw}. \tag{37}$$

Ein im Innern von φ liegender Punkt heißt einwertig, da er lediglich durch Identität in sich übergeht.

Jede periodische räumliche Punktverteilung von unendlicher Ausdehnung ist ein regelmäßiges Punktsystem, das mittels eines Raumsystems bzw. einer Raumgruppe auf obige Weise erzeugt und in sich übergeführt werden kann.

Die strukturelle Bedeutung der regelmäßigen Punktsysteme erhellt aus dem Folgenden.

Die Anordnung der Atome.

Ersetzt man in einem regelmäßigen Punktsystem alle Punkte durch Atome, und zwar die Punkte eines und desselben der ineinandergestellten Raumgitter durch kongruente und parallele Atome, so entsteht eine mögliche Struktur, und umgekehrt ist jede mögliche Struktur auf obigem Wege erzeugbar. Wir bezeichnen jedes aus Atomen statt aus Punkten bestehende Gitter als Atomgitter, seine Gitterlinien als Atomlinien und seine Gitterebenen als Atomebenen; in speziellen Fällen werden wir die Symbole der chemischen Elemente benutzen und z. B. ein aus Natriumatomen gebildetes Atomgitter ein *Na*-Gitter, seine Gitterlinien als *Na*-Linien und seine Gitterebenen als *Na*-Ebenen bezeichnen. Eine Atomlinie enthält also eine von Atomschwerpunkten gebildete regelmäßige Punktreihe, eine Atomebene ein von Atomschwerpunkten gebildetes Netz. Die Atomschwerpunkte mögen kurz Atomzentren heißen.

Es ist leicht ersichtlich, daß für die Atomzentren einer Struktur alles im vorigen Abschnitt des V. Kapitels Gesagte gilt, insonderheit auch die Formeln (34) bis (37). Je nach dem Verhalten ihrer Atomzentren betrachten wir zwei Atome als gleichartig oder ungleichartig (s. S. 87), und je nach dem Verhalten seines Zentrums ist ein Atom einwertig, zweiwertig ..., w-wertig zu nennen[1]). Die Wertigkeit eines an einer gegebenen Struktur beteiligten Atoms schreibt seiner Symmetrie offenbar eine untere Grenze vor, die ich (21), gestützt auf eine Arbeit von Schoenflies (41), als minimale Atomsymmetrie einführte und die höchstwahrscheinlich mit der wahren Atomsymmetrie identisch ist. Sie muß, wie leicht zu ersehen, stets mit irgendeiner der 32 kristallographischen Symmetrieklassen zusammenfallen; wird z. B. ein Atomzentrum von keinem Symmetrieelement des betr. Raumsystems getroffen außer von einer dreizähligen Drehungsachse, drei zweizähligen

1) Diese strukturelle Wertigkeit hat unmittelbar nichts mit der chemischen zu tun.

Drehungsachsen, drei Spiegelungsebenen und einem Inversionszentrum, so wird durch die Symmetrieoperationen das Atom auf 12fache Weise in sich übergeführt, ist 12-wertig und hat die Symmetrie der rhomboedrischen Holoedrie D_3^d (s. Tabelle auf S. 60).

Nach (37) absorbiert jeder große Fundamentalbereich Φ, also auch jedes primitive Parallelepiped Π des Gruppengitters n einander gleichartige w-wertige Atomzentren, wo $n = \frac{N}{w}$ ist. Der Bereich Φ absorbiert also n Atome, wo n, je nach der strukturellen Wertigkeit des Atoms, gleich einem ganzzahligen Faktor von N (einschließlich N und 1) sein muß und N wieder die Flächenzahl der allgemeinsten Kristallform derjenigen Symmetrieklasse bedeutet, welche mit dem Raumsystem der gegebenen Struktur isomorph ist.

Betrachten wir nun die chemische Formel einer Verbindung $A_{n'} B_{n''} C_{n'''} \ldots$, so besteht ein Kristall jener Verbindung beispielsweise aus $\nu n'$ Atomen A, $\nu n''$ Atomen B, $\nu n'''$ Atomen C, ... Dann können im Kristall die $\nu n'$ Atome A nur dann alle gleichartig im obigen Sinne sein, wenn n' ein ganzzahliger Faktor der Flächenzahl N der allgemeinsten Kristallform jener Kristallart ist; dasselbe gilt für die Atome B usw. Da aus (37) folgt $w = \frac{N}{n}$, so muß ebenso wie n auch die Wertigkeit w ein ganzzahliger Faktor von N (einschl. N und 1) sein.

Die maximale Zahl N gleichwertiger Flächen ist für jede Symmetrieklasse eine bekannte Konstante, deren Faktoren n oder w sich also sämtlich hinschreiben lassen. Die folgende Tabelle gibt die Gleichartigkeitszahlen n und die Wertigkeitszahlen w für jede der 32 kristallographischen Symmetrieklassen an; die höchste dieser Zahlen ist jedesmal gleich N selbst.

Die Tabelle zeigt z. B., daß im rhombisch kristallisierenden Aragonit, im Gegensatz zu dem rhomboedrisch kristallisierenden Kalkspat, die drei O-Atome der Verbindung $CaCO_3$ nicht gleichartig sein können, da $n = 3$ in keiner rhombischen Symmetrieklasse auftritt, wohl aber in allen rhomboedrischen Klassen; ferner können in Kristallen von Phosphorpentachlorid nicht alle fünf Cl-Atome der Verbindung PCl_5 gleichartig sein, da $n = 5$ überhaupt in keiner Symmetrieklasse vorkommt.

Es ist klar, daß die Kenntnis dieser Beziehungen sehr förderlich für die Ermittlung von Strukturen bestimmter Kristallarten ist.

Wir nennen ein Atomzentrum einer Struktur — bzw. einen Punkt eines Punktsystems — nonvariant, wenn es entweder mit einem In-

Tabelle der maximalen Flächenzahlen N, der Gleichartigkeitszahlen n und der Wertigkeitszahlen w.

Kristallsystem	Symmetrieklasse	N	Gleichartigkeitszahlen n, Wertigkeitszahlen w
Regulär	Holoedrie	48	48, 24, 16, 12, 8, 6, 4, 3, 2, 1
	Tetraedr. Hem.. . .	24	24, 12, 8, 6, 4, 3, 2, 1
	Pentagonale Hem. .	„	„
	Plagiedr. Hem.. . .	„	„
	Tetartoedrie	12	12, 6, 4, 3, 2, 1
Hexagonal	Holoedrie	24	24, 12, 8, 6, 4, 3, 2, 1
	Trapezoedr. Hem.. .	12	12, 6, 4, 3, 2, 1
	Hemimorphe Hem. .	„	„
	Pyramidale Hem.. .	„	„
	Trigonale Hem. . .	„	„
	Trigonale Tetart.. .	6	6, 3, 2, 1
	Hemimorphe Tetart..	„	„
Rhomboedrisch	Holoedrie	12	12, 6, 4, 3, 2, 1
	Trapezoedr. Hem.. .	6	6, 4, 3, 2, 1
	Hemimorphe Hem. .	„	„
	Pyramidale Hem.. .	„	„
	Tetartoedrie	3	3, 1
Tetragonal	Holoedrie	16	16, 8, 4, 2, 1
	Trapezoedr. Hem.. .	8	8, 4, 2, 1
	Hemimorphe Hem. .	„	„
	Pyramidale Hem.. .	„	„
	Sphenoidische Hem..	„	„
	Sphenoidische Tetart.	4	4, 2, 1
	Hemimorphe Tetart..	„	„
Rhombisch	Holoedrie	8	8, 4, 2, 1
	Hemiedrie	4	4, 2, 1
	Hemimorphie . . .	„	„
Monoklin	Holoedrie	4	4, 2, 1
	Hemimorphie . . .	2	2, 1
	Hemiedrie	„	„
Triklin	Holoedrie	2	2
	Hemiedrie	1	1

versionszentrum oder mit zwei Drehungsachsen oder mit einer Drehungsachse und einer sie schneidenden Spiegelungsebene oder mit Achse und Ebene einer Drehspiegelung in Berührung ist; **monovariant**, wenn es lediglich entweder in einer Drehungsachse oder in einer Drehspiegelungsachse liegt; **bivariant**, wenn es sich ausschließlich entweder in einer Spiegelungsebene oder in einer Drehspiegelungsebene befindet; **trivariant**, wenn es lediglich mit einer Schraubungsachse, mit einer Gleitspiegelungsebene oder mit gar keinem Symmetrieelement in Berührung ist. Die Wörter „nonvariant" bis „trivariant" kennzeichnen also die Zahl der Freiheitsgrade eines Atomzentrums bei allen solchen Vorgängen, die seine Wertigkeit in keiner Weise beeinflussen.

Die Strukturkonstanten.

Strukturkonstanten nenne ich diejenigen Konstanten, durch welche das regelmäßige Punktsystem der Atomzentren einer Struktur definiert ist.

Jedes der das Punktsystem bildenden n Gitter hat, da diese sämtlich einander kongruent sind, die gleichen Gitterkonstanten a, b, c, α, β, γ, wo wie früher (s. S. 68) a, b, c die Parameter, α, β, γ die Winkel von irgend drei konjugierten Gitterlinien sind.

Überdies müssen jetzt lediglich die Verschiebungen angegeben werden, durch welche irgendeines der n parallel ineinandergestellten Gitter, Γ_1, in die übrigen $n-1$ Gitter Γ_2, Γ_3, ..., Γ_n übergeführt wird. Γ_1 läßt sich auf unendlich viele Arten so verschieben, daß es mit Γ_2 zur Deckung kommt, denn wir brauchen lediglich einen Gitterpunkt von Γ_1 mit einem beliebigen Gitterpunkt von Γ_2 zur Koinzidenz zu bringen. Von den unendlich vielen **Verschiebungsvektoren** $\mathfrak{t}_2, \mathfrak{t}_2', \mathfrak{t}_2''$ ... des Gitterpaares Γ_1, Γ_2 wählen wir irgendeinen, etwa $\mathfrak{t}_2$, aus; ebenso sei von den unendlich vielen das Gitter Γ_1 in das Gitter Γ_3 überführenden Vektoren $\mathfrak{t}_3$, $\mathfrak{t}_3'$, $\mathfrak{t}_3''$ ... irgendeiner, etwa $\mathfrak{t}_3$, ausgewählt usw. Alle diese $n-1$ Verschiebungsvektoren $\mathfrak{t}_2$, $\mathfrak{t}_3$, ..., $\mathfrak{t}_n$ denken wir uns von einem und demselben Gitterpunkte des zu verschiebenden Gitters Γ_1, nämlich dem Koordinatenursprung O, ausgehend. Dann kann jedes $\mathfrak{t}$ betrachtet werden als die geometrische Summe der drei Koordinaten x, y, z seines Endpunktes, also

$$\mathfrak{t}_i = x_i + y_i + z_i. \tag{38}$$

Ein aus n Gittern zusammengesetztes Punktsystem hat demnach folgende $6 + 3(n-1)$ Strukturkonstanten:

$$a,\ b,\ c,\ \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ x_2,\ y_2,\ z_2,\ \ldots,\ x_n,\ y_n,\ z_n.$$

Das Rationalitätsgesetz.

Legt man im Punktsystem der Atomzentren einer Struktur durch irgend zwei Gitterpunkte eines und desselben Gitters eine Gerade, so ist diese eine Gitterlinie und somit eine rationale Richtung jenes Gitters. Legt man durch irgend drei nicht kollineare Gitterpunkte eines und desselben Gitters eine Ebene, so ist diese eine Gitterebene und somit eine rationale Ebene jenes Gitters. Diesen Gitterlinien und Gitterebenen sind diejenigen der übrigen Gitter sämtlich parallel. Jede mögliche Kristallkante (s. S. 55) muß mit einer von jenen Gitterlinien, jede mögliche Kristallfläche mit einer von jenen Gitterebenen identisch sein. Eine mögliche Kristallfläche enthält entweder nur Gitterpunkte von einem jener Gitter oder solche von mehreren Gittern zugleich.

Die Struktur von Kristallflächen und von Kristallkanten.

Unter der Struktur einer Kristallfläche oder einer Kristallkante verstehe ich die Verteilung der Atome in ihr.

Wir ersetzen jetzt die Atome durch ihre Zentren. Da die Atomzentren die Punkte eines regelmäßigen Punktsystems, d. h. die Gitterpunkte paralleler kongruenter Gitter sind, so bilden die Atomzentren einer Kristallfläche bzw. Kristallkante eine Gitterebene bzw. Gitterlinie; wir haben es daher nunmehr mit der Struktur von Gitterebenen und Gitterlinien, d. h. mit der in dieser herrschenden Punktanordnung zu tun.

In den allgemeinsten regelmäßigen Punktsystemen wird eine nach Richtung und Niveau gegebene Gitterebene nur Gitterpunkte eines einzigen der Gitter, etwa Γ_1, enthalten; dann kann eine ihr parallele Gitterebene mit Gitterpunkten eines zweiten Gitters, etwa Γ_i, besetzt sein. Das gleiche gilt offenbar für parallele Gitterlinien. Nur besondere regelmäßige Punktsysteme werden gewisse Gitterebenen bzw. Gitterlinien zulassen, in denen Gitterpunkte mehrerer Gitter zugleich liegen; sind mehrere derartige Gitterebenen vorhanden, so existieren auch derartige Gitterlinien, und umgekehrt.

Als gemeinsame Bedingung für diese beiden Fälle von Koinzidenz ergibt sich, wenn $\mathfrak{t}_i = x_i + y_i + z_i$ nach (38) irgendeinen Verschiebungsvektor des Gitterpaares Γ_1, Γ_i bedeutet,

$$\left.\begin{aligned} x_i &= \frac{\varrho_x}{\varrho_a}\, a \\ y_i &= \frac{\varrho_y}{\varrho_b}\, b \\ z_i &= \frac{\varrho_z}{\varrho_c}\, c \end{aligned}\right| . \tag{39}$$

wo $\varrho_x, \varrho_y, \varrho_z, \varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$ positive oder negative ganze Zahlen einschl. Null sind. Danach ist $\mathfrak{t}_i$ offenbar gewissen Gitterlinien parallel.

Sachlich gleichbedeutend mit (39) ist

$$\frac{\varrho_x}{\varrho_a} : \frac{\varrho_y}{\varrho_b} : \frac{\varrho_z}{\varrho_c} = m_i : n_i : p_i, \tag{40}$$

wo m_i, n_i, p_i die Indizes der mit $\mathfrak{t}_i$ parallelen Gitterlinien $[m_i n_i p_i]$ sind.

Andrerseits leuchtet aber ein, daß man stets jeden beliebigen Verschiebungsvektor $\mathfrak{t}_i$ zweier Gitter Γ_1, Γ_i durch (39) und (40) in beliebiger Annäherung darstellen kann.

Die Länge t_i von $\mathfrak{t}_i$ ergibt sich aus

$$\begin{aligned} t_i^2 = \frac{\varrho_x^2}{\varrho_a^2} a^2 + \frac{\varrho_y^2}{\varrho_b^2} b^2 + \frac{\varrho_z^2}{\varrho_c^2} c^2 + \frac{2\varrho_y\varrho_z}{\varrho_b\varrho_c} bc \cos\alpha \\ + \frac{2\varrho_z\varrho_x}{\varrho_c\varrho_a} ca \cos\beta \\ + \frac{2\varrho_x\varrho_y}{\varrho_a\varrho_b} ab \cos\gamma. \end{aligned} \tag{41}$$

Der parallel $\mathfrak{t}_i$ liegende Parameter $[m_i \cdot n_i \cdot p_i]$ heiße als Strecke P_i als Vektor $\mathfrak{P}_i$; dann ist offenbar, wenn q eine beliebige positive oder negative ganze Zahl bedeutet, $\mathfrak{t}_i' = \mathfrak{t}_i + q\mathfrak{P}_i$ ebenfalls ein Verschiebungsvektor des Gitterpaares Γ_1, Γ_i, weil die Strecke $t_i' = t_i + qP_i$ den Abstand zwischen einem Gitterpunkt von Γ_1 und einem solchen von Γ_i angibt. Wir wollen hinfort die Strecke t_i als den Abstand zweier in der Gitterlinie $[m_i n_i p_i]$ aufeinanderfolgenden Gitterpunkte von Γ_1 und Γ_i betrachten; so daß stets

$$t_i < P_i \tag{42}$$

und

$$t_i' \equiv t_i \pmod{P_i}. \tag{42a}$$

Hieraus und aus (39) folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varrho_x}{\varrho_a} < 1 \\ \frac{\varrho_y}{\varrho_b} < 1 \\ \frac{\varrho_z}{\varrho_c} < 1. \end{aligned}\right\} \tag{42b}$$

Liegt ein Gitterpunkt von Γ_i in einer Gitterebene E_1 von Γ_1, so liegt in E_1 und in jeder ihr parallelen Gitterebene von Γ_1 ein Punktnetz von Γ_i; liegt ein Gitterpunkt von Γ_i in einer Gitterlinie L_1 von Γ_1, so liegt in L_1 und in jeder ihr parallelen Gitterlinie von Γ_1

eine regelmäßige Punktreihe von Γ_i. Wenn sich in einer Gitterebene E oder Gitterlinie L Gitterpunkte sämtlicher Gitter befinden, so sind stets die Strukturen aller zu E bzw. L parallelen Gitterebenen bzw. Gitterlinien ident, sonst aber nicht.

Wir beziehen nunmehr die Indizes und Symbole der Gitterpunkte, Gitterlinien und Gitterebenen von Γ_i auf dasjenige primitive Tripel a, b, c von Γ_1, welches für Γ_1 selbst verwendet wird.

Da wir (s. S. 65) parallele Gitterlinien eines Gitters nicht unterschieden haben, so erhalten auch die Gitterlinien von Γ_i die gleichen Indizes m, n, p wie die ihnen parallelen Gitterlinien $[mnp]$ von Γ_1.

Jeder Gitterpunkt von Γ_i hat die Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} x &= \left(\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x\right)a \\ y &= \left(\frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y\right)b \\ z &= \left(\frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right)c, \end{aligned}\right| \tag{43}$$

wo die ϱ die Bedeutung von (39) und (42b) haben und r_x, r_y, r_z positive oder negative ganze Zahlen einschl. Null sind. Mithin sind die Indizes jenes Gitterpunktes $\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x$, $\frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y$, $\frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z$ und sein Symbol $\left[\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x, \frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y, \frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right]$.

Jede Schar von Gitterebenen von Γ_i ist einer Schar von Γ_1 parallel; in jeder solchen Schar von Γ_i bezeichnen wir die dem Koordinatenursprung O zunächst liegende Gitterebene als erste, die folgende als zweite usw. Die w-te Gitterebene der zur Schar (hkl) von Γ_1 parallelen Schar von Γ_i erzeugt folgende drei Achsenabschnitte a', b', c'.

$$\left.\begin{aligned} a' &= \frac{a}{hP_i}\left\{wP_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i)\right\} \\ b' &= \frac{b}{kP_i}\left\{wP_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i)\right\} \\ c' &= \frac{c}{lP_i}\left\{wP_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i)\right\}. \end{aligned}\right| \tag{44}$$

Die Indizes dieser Gitterebene sind demnach

$$\frac{hP_i}{wP_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i)}, \quad \frac{kP_i}{wP_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i)}, \quad \frac{lP_i}{wP_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i)}.$$

Setzt man zur Abkürzung $wP_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i) = w_i$, so heißt das Symbol jener Gitterebene $\left(\frac{hP_i}{w_i}, \frac{kP_i}{w_i}, \frac{lP_i}{w_i}\right)$.

Liegt der Gitterpunkt $\left[\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x, \frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y, \frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right]$ von Γ_i in einer Gitterlinie $[mnp]$ von Γ_1, so ist

$$\varrho_b\varrho_c(\varrho_x + \varrho_a r_x) : \varrho_c\varrho_a(\varrho_y + \varrho_b r_y) : \varrho_a\varrho_b(\varrho_z + \varrho_c r_z) = m : n : p \quad (45)$$

oder nach Umformung

$$\left.\begin{aligned} mr_x - nr_y &= \frac{n\varrho_x}{\varrho_a} - \frac{m\varrho_y}{\varrho_b} \\ nr_z - pr_y &= \frac{p\varrho_y}{\varrho_b} - \frac{n\varrho_z}{\varrho_c} \\ pr_x - mr_z &= \frac{m\varrho_z}{\varrho_c} - \frac{p\varrho_x}{\varrho_a}. \end{aligned}\right\} \quad (45a)$$

Hieraus folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{n\varrho_x}{\varrho_a} - \frac{m\varrho_y}{\varrho_b} &= g_1 \\ \frac{p\varrho_y}{\varrho_b} - \frac{n\varrho_z}{\varrho_c} &= g_2 \\ \frac{m\varrho_z}{\varrho_c} - \frac{p\varrho_x}{\varrho_a} &= g_3, \end{aligned}\right\} \quad (45b)$$

wo g_1, g_2, g_3 irgendwelche ganzen Zahlen sind.

Liegt der Gitterpunkt $[\varrho m_1, \varrho n_1, \varrho p_1]$ von Γ_1 in einer Gitterlinie $[mnp]$ von Γ_i, so ist

$$\left.\begin{aligned} m_1 &= m \\ n_1 &= n \\ p_1 &= p. \end{aligned}\right\} \quad (46)$$

Liegt der Gitterpunkt $\left[\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x, \frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y, \frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right]$ von Γ_i in der Gitterebene $\left(\frac{h}{\varrho}, \frac{k}{\varrho}, \frac{l}{\varrho}\right)$ von Γ_1, so muß sein

$$h\left(\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x\right) + k\left(\frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y\right) + l\left(\frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right) = \varrho. \quad (47)$$

Hieraus ergibt sich

$$\frac{h\varrho_x}{\varrho_a} + \frac{k\varrho_y}{\varrho_b} + \frac{l\varrho_z}{\varrho_c} = G, \quad (47a)$$

wo G irgendeine ganze Zahl ist.

Liegt schließlich umgekehrt der Gitterpunkt $[\varrho m, \varrho n, \varrho p]$ von Γ_1

in der Gitterebene $\left(\frac{hP_i}{w_i}, \frac{kP_i}{w_i}, \frac{lP_i}{w_i}\right)$ von Γ_i, so gilt

$$hm + kn + lp = \frac{w_i}{\varrho P_i}. \tag{48}$$

Wenn Gitterpunkte von Γ_1 in Gitterlinien $[mnp]$ von Γ_i liegen, so enthalten umgekehrt Gitterlinien $[mnp]$ von Γ_1 auch Gitterpunkte von Γ_i; gilt also (46), so gelten auch (45) und (45a) und umgekehrt.

Wenn Gitterpunkte von Γ_1 in der Gitterebene $\left(\frac{hP_i}{w_i}, \frac{kP_i}{w_i}, \frac{lP_i}{w_i}\right)$ von Γ_i liegen, so existieren auch Gitterpunkte von Γ_i in der Gitterebene $\left(\frac{h}{\varrho}, \frac{k}{\varrho}, \frac{l}{\varrho}\right)$ von Γ_1; die Gültigkeit von (48) bedingt also (47) und umgekehrt.

Aus den Gleichungen (45) bis (48) kann man die Struktur aller Gitterebenen und Gitterlinien folgendermaßen ermitteln. Gegeben sei ein aus zwei Gittern Γ_1 und Γ_i bestehendes regelmäßiges Punktsystem mit seinen sämtlichen 9 Strukturkonstanten $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, x_i, y_i, z_i$. Hieraus ergeben sich nach (39) die Werte $\varrho_x, \varrho_y, \varrho_z, \varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$, wobei nach (42b) $\frac{\varrho_x}{\varrho_a} < 1$, $\frac{\varrho_y}{\varrho_b} < 1$, $\frac{\varrho_z}{\varrho_c} < 1$ ist.

1. In die gegebene Gitterlinie $[mnp]$ von Γ_1 ist ein (45a) befriedigender Gitterpunkt $\left[\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x, \frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y, \frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right]$ von Γ_i einzutragen; vorausgesetzt wird, daß (45b) erfüllt ist.

Zunächst ergibt (19) den Parameter $[m \cdot n \cdot p]$ der Gitterlinie $[mnp]$; er heiße P. Aus (45a) ermittelt man irgend drei Werte r_x, r_y, r_z, indem man eine dieser drei Gleichungen, z. B. die erste, als diophantisch in bezug auf r_x und r_y behandelt und dann einen der Werte r_x bzw. r_y in die zweite bzw. dritte Gleichung einsetzt, woraus sich ein Wert r_z ergibt. Sodann findet man die Strecke t einer in der Richtung $[mnp]$ liegenden Verschiebung t, welche Γ_1 in Γ_i überführt, aus der (41) analogen Gleichung

$$t'^2 = \left(\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x\right)^2 a^2 + \left(\frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y\right)^2 b^2 + \left(\frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right)^2 c^2$$
$$+ 2bc\left(\frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y\right)\left(\frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right)\cos\alpha + 2ca\left(\frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right)\left(\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x\right)\cos\beta$$
$$+ 2ab\left(\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x\right)\left(\frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y\right)\cos\gamma.$$

Endlich ergibt sich die Strecke t der kleinsten in $[mnp]$ liegenden

Verschiebung **t**, welche Γ_1 in Γ_i **überführt, aus der (42a) analogen Gleichung** $t' \equiv t$ (mod P). **Somit ist ein Punkt von** Γ_i **innerhalb** $[mnp]$ von Γ_1 **gefunden und mit ihm alle übrigen, da ihr primitiver** Abstand P ist.

2. In die gegebene Gitterebene $\left(\frac{h}{\varrho}, \frac{k}{\varrho}, \frac{l}{\varrho}\right)$ von Γ_1 ist ein (47) befriedigender Gitterpunkt $\left[\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x, \frac{\varrho_y}{\varrho_b} + \varrho_y, \frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right]$ von Γ_i einzutragen: vorausgesetzt wird, daß (47a) erfüllt ist.

Zunächst findet man, wie auf S. 69 dargelegt, das Netz der Gitterebene $\left(\frac{h}{\varrho}, \frac{k}{\varrho}, \frac{l}{\varrho}\right)$ von Γ_1. Dann hat man ein (47) befriedigendes Tripel r_x, r_y, r_z zu suchen. Haben h und k als größten gemeinsamen Teiler g, so ist infolge von (47) und (47a), wenn man erlaubterweise $\varrho = 0$ setzt, $gr - lr_z = G$, wo r eine ganze Zahl bedeutet; aus dieser diophantischen Gleichung ermittelt man irgendein Wertepaar r_z, r und setzt den Wert r_z in (47) ein, worauf man beliebig viele zugehörige Wertepaare r_x, r_y enthält. Setzt man nunmehr ein Tripel r_x, r_y, r_z in (45) ein, so ergeben sich drei teilerfremde Zahlen m, n, p, welche offenbar (14) befriedigen und das Symbol einer Gitterlinie $[mnp]$ liefern, die in der Gitterebene (h, k, l) von Γ_1 liegt und den Gitterpunkt $\left[\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x, \frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y, \frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right]$ von Γ_i enthält. Die Richtung von $[mnp]$ innerhalb (h, k, l) folgt aus Gleichung (23), welche die Winkel ψ_1 und ψ_2 liefert, die $[mnp]$ mit zwei in (h, k, l) liegenden Gitterlinien $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ bildet. Die Lage des Gitterpunktes $\left[\frac{\varrho_x}{\varrho_a} + r_x, \frac{\varrho_y}{\varrho_b} + r_y, \frac{\varrho_z}{\varrho_c} + r_z\right]$ innerhalb der Gitterlinie $[mnp]$ stellt man wie oben in 1. fest. Hiermit hat man das ganze in (h, k, l) von Γ_1 liegende Netz von Γ_i ermittelt, da es dem Netz von Γ_1 parallel ist. Die Struktur von $\left(\frac{h}{\varrho}, \frac{k}{\varrho}, \frac{l}{\varrho}\right)$ ist offenbar die gleiche wie diejenige von (h, k, l).

3. Gesucht der Abstand d_i zwischen der Gitterebene $\left(\frac{h}{0}, \frac{k}{0}, \frac{l}{0}\right)$ von Γ_1 und der auf sie folgenden Gitterebene $\left(\frac{hP_i}{w_i}, \frac{kP_i}{w_i}, \frac{lP_i}{w_i}\right)$ von Γ_i, wo, da $w = 1$, $w_i = P_i + t_i(hm_i + kn_i + lp_i)$ ist. Die Länge t_i des Verschiebungsvektors $\mathbf{t}_i$ ergibt sich auf Grund der Strukturkonstanten aus (41), die Indizes der zu $\mathbf{t}_i$ parallelen Gitterlinien $[m_i n_i p_i]$ folgen

aus (40), die Länge P_i ihres Parameters $[m_i \cdot n_i \cdot p_i]$ aus (19) und der Winkel ω zwischen $[m_i n_i p_i]$ und dem Lot von (h, k, l) aus (24). Dann ist der gesuchte Abstand $d_i = t_i \cos \omega$.

4. Das Netz von $\left(\frac{hP_i}{w_i}, \frac{kP_i}{w_i}, \frac{lP_i}{w_i}\right)$ soll auf $\left(\frac{h}{0}, \frac{k}{0}, \frac{l}{0}\right)$ senkrecht projiziert werden. Die Projektion t_j der Strecke t_i auf $\left(\frac{h}{0}, \frac{k}{0}, \frac{l}{0}\right)$ ergibt sich aus $t_j = t_i \sin \omega$, wobei man t_i und ω wie soeben in 3. findet. Die Richtung von t_j folgt aus ω sowie den Winkeln ψ_1 und ψ_2, welche die parallel t_i liegende Gitterlinie $[m_i n_i p_i]$ mit irgend zwei in $\left(\frac{h}{0}, \frac{k}{0}, \frac{l}{0}\right)$ liegenden Gitterlinien $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ nach (23) einschließt; sind nämlich ψ_1' und ψ_2' die Winkel, welche t_j mit $[m_1 n_1 p_1]$ und $[m_2 n_2 p_2]$ bildet, so ist

$$\cos \psi_1' = \frac{\cos \psi_1}{\sin \omega} \quad \text{und} \quad \cos \psi_2' = \frac{\cos \psi_2}{\sin \omega}.$$

Hiermit ist ein Gitterpunkt projiziert, woraus sich das ganze projizierte Netz ergibt, da es dem Netz von $\left(\frac{h}{0}, \frac{k}{0}, \frac{l}{0}\right)$ parallel ist.

Die Feststellung der Struktur von Kristallflächen und Kristallkanten ist nicht nur für die Auswertung Lauescher Röntgenogramme und Braggscher Röntgenspektren notwendig, sondern wird künftig auch bei der Beurteilung von Kristallisation, Dekristallisation [1]), Gleitungen, Härte und andern Erscheinungen wichtige Dienste leisten.

VI. Tatsächliche Strukturen.

Zur experimentellen Bestimmung tatsächlicher Kristallstrukturen bietet sich bisher ausschließlich die Röntgenometrie der Kristalle dar; diese fußt auf der Theorie von M. v. Laue und W. L. Bragg über die Interferenz von Röntgenstrahlen, die durch gitterartig geordnete Kristallmassenteilchen gebeugt sind.

Die Röntgenometrie besteht aus drei Spezialverfahren:

1. Röntgenogrammetrie (Laue, Friedrich und Knipping (25));
2. Röntgenspektrometrie (W. H. Bragg und W. L. Bragg (6));
3. Röntgenspektrogrammetrie (Debye und Scherrer (12)).

Die beiden ersteren Methoden sind in diesem Jahrbuch durch

1) Unter diesem Namen seien die Vorgänge der Schmelzung, Verdampfung und Auflösung von Kristallen vereinigt.

Laue (11, 308, 1914) und durch W. L. Bragg (11, 346, 1914) eingehend beschrieben worden.

Daher braucht jetzt nur das Verfahren von P. Debye und P. Scherrer (12) auseinandergesetzt zu werden.

Röntgenspektrogrammetrie.

Diese Methode gestattet die Struktur mikroskopischer und submikroskopischer Kriställchen zu bestimmen, und zwar um so genauer, je kleiner dieselben sind! Es wird ein Zylinder von einigen Zehntel Kubikzentimeter Inhalt aus dem Kristallpulver gepreßt oder aus dem Kristallaggregat gedrechselt und in einer zylindrischen Kamera so montiert, daß beide Zylinderachsen zusammenfallen; die Kamera ist mit einem Film völlig ausgekleidet. Der in die Kamera eintretende Primärstrahl trifft den kleinen Zylinder senkrecht zu dessen Achse und dringt in ihn ein. Infolge der großen Anzahl von Kriställchen liegt trotz deren regelloser Lagerung in einigen eine Schar $(h_1 k_1 l_1)$ von Gitterebenen erstens annähernd parallel und zweitens unter dem für eine gewisse Wellenlänge geltenden Reflexionswinkel ϑ_1 bzw. ϑ_n erster bzw. $n$ter Ordnung zum Primärstrahl geneigt; in andern Kriställchen des Zylinders ist es die Schar $(h_2 k_2 l_2)$, welche solch ausgezeichnete Stellung einnimmt. Die Gesamtheit der unter einem und demselben Winkel ϑ_n zum Primärstrahl orientierten Scharen $(h_i k_i l_i)$ wirkt so, als wäre eine einzige Schar $(h_i k_i l_i)$ auf einem geraden Kreiskegel aufgewickelt, dessen Achse der Primärstrahl und dessen Öffnungswinkel gleich $2\vartheta_n$ ist. Der unter dem Winkel ϑ_n einfallende Primärstrahl wird unter dem gleichen Winkel ϑ_n mit maximaler Intensität von der Schar $(h_i k_i l_i)$ abgebeugt, so daß die intensivsten Sekundärstrahlen auf dem Mantel eines geraden Kreiskegels liegen, dessen Achse der Primärstrahl und dessen Öffnungswinkel gleich $4\vartheta_n$ ist. Diese Sekundärstrahlen erzeugen auf der Innenwand des hohlen Filmzylinders eine Schwärzungskurve, aus deren Lage der Winkel ϑ_n berechnet werden kann. Jede Schwärzungskurve entspricht also einem Reflexionswinkel ϑ_n von bestimmter Ordnung, einer Schar $(h_i k_i l_i)$ mit dem primitiven Abstand d_i und einer bestimmten im Primärstrahl vorherrschenden Wellenlänge. Sind, was oft der Fall, zwei Röntgenlinien besonders intensiv, so liefert eine und dieselbe Schar $(h_i k_i l_i)$ im allgemeinen zwei Reflexionswinkel einer und derselben Ordnung. Obige Größen sind verknüpft durch die Braggsche Gleichung

$$d_i = \frac{n\lambda}{2\cos\vartheta_n}, \tag{49}$$

woraus sich der primitive Abstand d_i einer Schar $(h_i k_i l_i)$ ergibt, wenn

die wirkende Wellenlänge λ bekannt und der Reflexionswinkel ϑ_n der $n$ten Ordnung aus der Schwärzungskurve berechnet ist.

Debye und Scherrer verwendeten *Cu*-Antikathoden mit

$\lambda_\alpha = 1{,}549 \times 10^{-8}$ cm und $\lambda_\beta = 1{,}402 \times 10^{-8}$ cm

sowie *Pt*-Antikathoden mit

$\lambda_\alpha = 1{,}316 \times 10^{-8}$ cm und $\lambda_\beta = 1{,}121 \times 10^{-8}$ cm.

Sie ermittelten auf diesem Wege die Struktur und somit auch das Kristallsystem von scheinbar amorphem *Si* sowie *LiF*.

Die röntgenometrisch ermittelten Strukturen.

Man kann aus der Anzahl n' der von einem primitiven oder nicht primitiven Gitterparallelepiped arbsorbierten „Molekeln" (auf Grund der empirischen chemischen Formel definiert) unter Umständen die Gitterparameter auf besonderem Wege finden; das ist stets und nur dann möglich, wenn ein Gitterparallelepiped mit drei gleichen Kantenlängen $a = b = c$ und somit auch gleichen Kantenwinkeln $\alpha = \beta = \gamma$ existiert und außer n' auch $\sphericalangle\, \alpha$ bekannt ist.

Bezeichnet man nämlich das absolute (mittels der Planckschen Konstante berechnete) Gewicht der „Molekel" (s. oben) mit μ, das spezifische Gewicht der Kristallart mit D und das Volumen jenes Parallelepipedons mit V', so ist offenbar

$$\frac{n'\mu}{D} = V' = 2\,a^3 \sqrt{\sin\frac{3\alpha}{2}\,\sin^3\frac{\alpha}{2}},$$

woraus folgt

$$a = \sqrt[3]{\frac{n\mu}{2D\sqrt{\sin\frac{3\alpha}{2}\,\sin^3\frac{\alpha}{2}}}}\,. \tag{50}$$

Da die Plancksche Konstante $\varkappa = 1{,}65 \times 10^{-24}\,g$ einen Fehler $\Delta\varkappa \leqq 0{,}08\,\varkappa$ enthalten kann, so folgt für a als Fehler etwa

$$\Delta a \leqq 0{,}025\,a.$$

Berechnet man a aus d_i von (49) statt nach (50), so entsteht der gleiche Fehler, da der benutzte Wert von λ ebenfalls mit Hilfe der Planckschen Konstante berechnet ist!

Der Fehler in a, den nach (50) die Ungenauigkeit ΔD der Dichte D mit sich bringt, ist meist sehr gering neben dem obigen; $\Delta D = 0{,}03\,D$ bedingt $\Delta a = 0{,}01\,a$.

In der folgenden Beschreibung von Strukturen sind daher die Parameter a stets nach (50) berechnet, und die benutzten Dichten D angegeben; als Atomgewichte wurden die neuesten internationalen Werte

verwendet; (50) ist deswegen auf alle diese Fälle anwendbar, weil die Gitter sämtlicher bisher genau ermittelten Strukturen entweder regulär oder rhomboedrisch sind. Ist nur eine von zwei isomorphen Kristallarten strukturell untersucht, so kann gleichwohl auch für die andere der Parameter a nach (50) berechnet werden, da n in beiden Fällen gleich sein muß und der dem $\sphericalangle\, \alpha_1$ der einen Kristallart entsprechende $\sphericalangle\, \alpha_2$ der andern kristallographisch bekannt ist. Solche isomorphen Kristallarten sind in der folgenden Aufzählung durch gleiche Nummern gekennzeichnet. Nur die m. E. noch nicht befriedigend bekannten Strukturen sind fortgelassen. Von den aufgeführten Substanzen wurden alle bis auf *Si* und *LiF* (s. S. 100) von W. H. Bragg und W. L. Bragg röntgenspektrometrisch erforscht, während die Röntgenogrammetrie bisher noch keine Kristallart strukturell völlig aufzuklären vermochte.

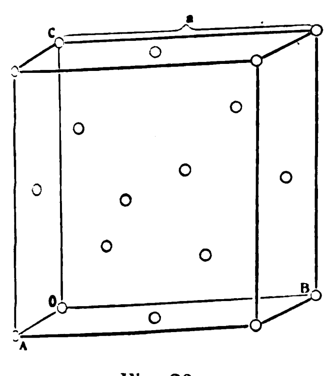


Fig. 26.

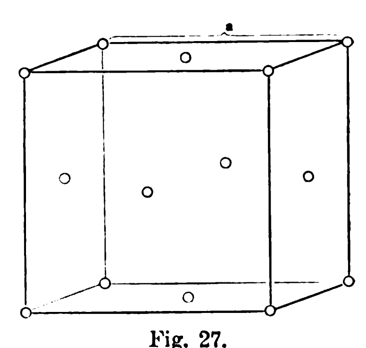


Fig. 27.

1a) *C*, regulär holoedrisch (Diamant). Fig. 26. $D = 3{,}527$. Die *C*-Atome bilden zwei flächenzentrierte Würfelgitter Γ_c' (s. Tabelle auf S. 75) mit den Würfelkanten $a = 3{,}56 \times 10^{-8}$ cm. Der Verschiebungsvektor der beiden Gitter beträgt $\mathfrak{t}_2 = \frac{\mathfrak{a}_1}{4} + \frac{\mathfrak{a}_2}{4} + \frac{\mathfrak{a}_3}{4}$, wenn $\mathfrak{a}_1$ $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ drei verschieden gerichtete Kanten a als Vektoren bedeuten.

1b) *Si*, regulär holoedrisch. Fig. 26. $D = 2{,}34$. Atomanordnung wie im Diamant; $a = 5{,}42 \times 10^{-8}$ cm.

2a) *Cu*, regulär holoedrisch. Fig. 27. $D = 8{,}94$. Die *Cu*-Atome bilden ein einziges flächenzentriertes Würfelgitter Γ_c' mit den Würfelkanten $a = 3{,}61 \times 10^{-8}$ cm.

2b) *Ag*, regulär holoedrisch. Fig. 27. $D = 10{,}50$. Atomanordnung wie im *Cu*; $a = 4{,}08 \times 10^{-8}$ cm.

2c) *Au*, **regulär holoedrisch.** Fig. 27. $D = 19{,}27$. Atomanordnung wie im *Cu* und *Ag*; $a = 4{,}07 \times 10^{-8}$ cm.

3a) *Bi*, **rhomboedrisch, holoedrisch.** Fig. 28. $D = 9{,}78$. Die Atome bilden zwei rhomboedrische Gitter Γ_{rh}, deren primitives Rhomboeder positive Stellung, die Kantenlänge $a = 4{,}72 \times 10^{-8}$ cm und die Winkel $\alpha = 57^{0}16'$, $A = 110^{0}33'$ (s. S. 68) besitzt. Der kleinste in Richtung der Hauptachse liegende Verschiebungsvektor t_2 ist annähernd gleich $\frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{4} + \frac{a_3}{4}$, wo a_1, a_2, a_3 die drei Polkanten obigen Rhomboeders sind.

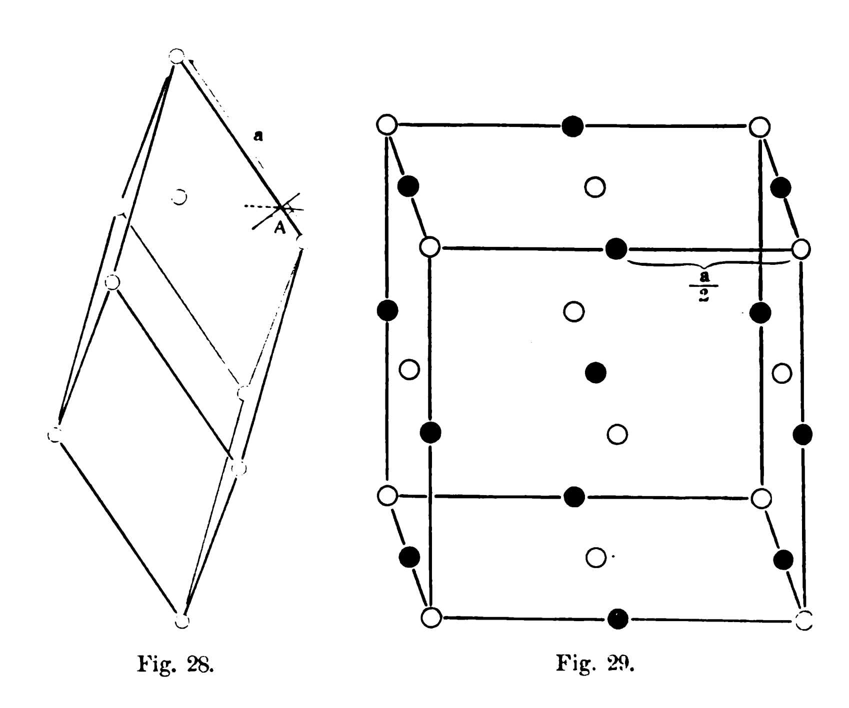


Fig. 28. Fig. 29.

3b) *Sb*, **rhomboedrisch holoedrisch.** Fig. 28. $D = 6{,}69$. Die Struktur ist derjenigen von *Bi* analog; $a = 4{,}50 \times 10^{-8}$ cm, $\alpha = 56^{0}36'$, $A = 110^{0}47\,{}^{1}/_{2}'$.

3c) *As*, **rhomboedrisch holoedrisch.** Fig. 28. $D = 5{,}71$. Struktur wie *Bi* und *Sb*; $a = 4{,}14 \times 10^{-8}$ cm, $\alpha = 54^{0}8'$, $A = 111^{0}41'$.

4) *PbS*, **regulär holoedrisch** (Bleiglanz). Fig. 29. $D = 7{,}54$. Die *Pb*-Atome (leere Kreise der Fig. 29) und die *S*-Atome (volle Kreise) bilden je ein flächenzentriertes Würfelgitter Γ_c' mit der Würfelkante

$a = 5,94 \times 10^{-8}$ cm. **Der kleinste Verschiebungsvektor t_2** in Richtung der **Würfelkante** hat die **Länge** $t_2 = \frac{a}{2}$ (wie **Fig.** 29 **zeigt**).

5a) *NaCl*, **regulär** holoedrisch (Steinsalz). **Fig. 29.** $D = 2,173$. Die *Na*-Atome **und** die *Cl*-Atome **sind** so **angeordnet** wie die *Pb*-Atome und die *S*-**Atome im Bleiglanz;** $a = 5,49 \times 10^{-8}$ cm.

5b) *LiCl*, **regulär** holoedrisch. Fig. 29. $D = 2,295$. **Struktur** wie *NaCl*; $a = 4,21 \times 10^{-8}$ cm.

6a) *KCl*, **regulär plagiedrisch** (Sylvin). **Fig. 29.** $D = 1,995$. Anordnung **der Atome** wie im *NaCl* **und** *LiCl*; $a = 6,27 \times 10^{-8}$ cm.

6b) *KBr*, **regulär** plagiedrisch. **Fig.** 29. $D = 2,75$. **Strukturell** wie *KCl*: $a = 6,59 \times 10^{-8}$ cm.

6c) *KJ*, **regulär plagiedrisch.** Fig. 29. $D = 3,13$. **Analog** den vorigen; $a = 7,05 \times 10^{-8}$ cm.

6d) bis 6i) **strukturell wie die vorigen:**

RbCl, $D = 2,806$, $a = 6,57 \times 10^{-8}$ cm.
RbBr, $D = 3,356$, $a = 6,88 \times 10^{-8}$ cm.
RbJ, $D = 3,564$, $a = 7,33 \times 10^{-8}$ cm.
CsCl, $D = 3,994$, $a = 6,53 \times 10^{-8}$ cm.
CsBr, $D = 4,452$, $a = 6,81 \times 10^{-8}$ cm.
CsJ, $D = 4,539$, $a = 7,23 \times 10^{-8}$ cm.

7) *ZnS*, **regulär** tetraedrisch (Zinkblende). **Fig. 30.** $D = 4,06$. Die *Zn*-Atome **und** die *S*-Atome **bilden je ein flächenzentriertes Würfelgitter** Γ_c'. **Das eine Gitter** (leere Kreise **der Fig. 30**) **ist gegen das** andere (volle **Kreise**) **in Richtung einer Raumdiagonale** des **Würfels** um $t_2 = \frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{4} + \frac{a_3}{4}$ verschoben, wo a_1, a_2, a_2 drei in einer Ecke

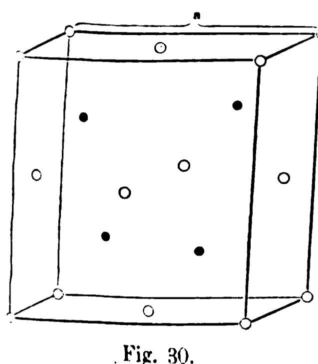


Fig. 30.

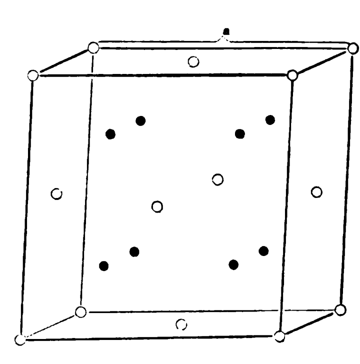


Fig. 31.

sich treffende Kanten des flächenzentrierten Würfels sind. Die Kantenlänge des flächenzentrierten Würfels ist $a = 5{,}41 \times 10^{-8}$ cm.

8) CaF_2, regulär holoedrisch (Flußspat). Fig. 31. $D^* = 3{,}18$. Die Ca-Atome (leere Kreise der Fig. 31) bilden ein flächenzentriertes Würfel-

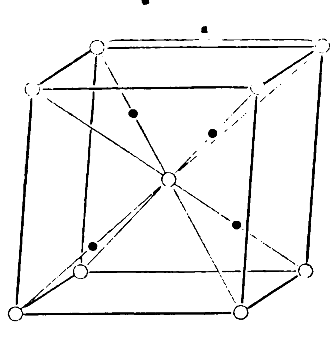


Fig. 32.

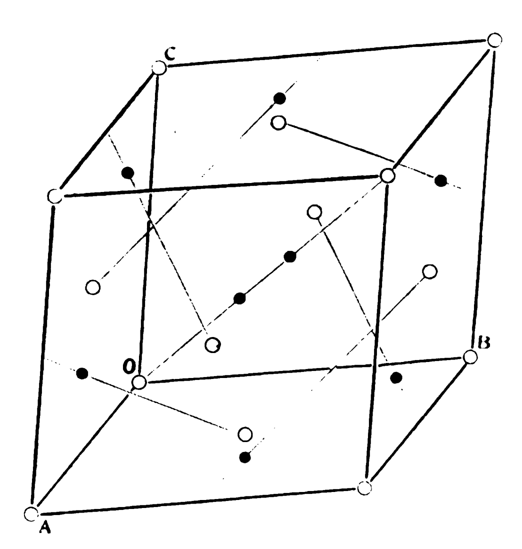


Fig. 33.

gitter Γ_c', die F-Atome (volle Kreise) zwei ebensolche Gitter. Die beiden F-Gitter sind gegen das Ca-Gitter um $\mathfrak{t}_2 = \frac{\mathfrak{a}_1}{4} + \frac{\mathfrak{a}_2}{4} + \frac{\mathfrak{a}_3}{4}$ bzw. um $\mathfrak{t}_3 = \frac{3\mathfrak{a}_1}{4} + \frac{3\mathfrak{a}_2}{4} + \frac{3\mathfrak{a}_3}{4}$ in Richtung einer Raumdiagonale des Würfels

verschoben. Die Kante des flächenzentrierten Würfels mißt $a = 5{,}45 \times 10^{-8}$ cm.

9) Cu_2O, regulär(?) plagiedrisch (Rotkupfererz). Fig. 32. $D = 5{,}975$. Die O-Atome (leere Kreise) bilden zwei einfache Würfelgitter Γ_0, die Cu-Atome (volle Kreise) vier solche Gitter. Die Kantenlänge des primitiven Würfels beträgt $a = 4{,}29 \times 10^{-8}$ cm. Das eine O-Gitter ist gegen das andere um $t_2 = \frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2}$ verschoben; die vier Cu-Gitter sind gegen ein O-Gitter verschoben um $t_3 = \frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{4} + \frac{a_3}{4}$,

$$t_4 = \frac{a_1}{4} - \frac{a_2}{4} - \frac{a_3}{4},\quad t_5 = -\frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{4} - \frac{a_3}{4},\quad t_6 = -\frac{a_1}{4} - \frac{a_2}{4} + \frac{a_3}{4}.$$

10) FeS_2, regulär pentagonal (Schwefelkies). Fig. 33. $D = 5{,}09$. Die Fe-Atome (leere Kreise) bilden vier einfache Würfelgitter Γ_0, die S-Atome (volle Kreise) acht solche Gitter. Die Kantenlänge der Gitterwürfel ist $a = 5{,}38 \times 10^{-8}$ cm. Drei Fe-Gitter sind gegen das vierte verschoben um $t_2 = \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2}$, $t_3 = \frac{a_3}{2} + \frac{a_1}{2}$, $t_4 = \frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2}$; die acht S-Gitter sind gegen jenes Fe-Gitter verschoben um annähernd

$$t_5 = \frac{a_1}{5} + \frac{a_2}{5} + \frac{a_3}{5},\quad t_6 = -\frac{a_1}{5} - \frac{a_2}{5} - \frac{a_3}{5},\quad t_7 = t_2 + t_5,\quad t_8 = t_2 - t_5,$$

$$t_9 = t_3 + t_5,\quad t_{10} = t_3 - t_5,\quad t_{11} = t_4 + t_5,\quad t_{12} = t_4 - t_5.$$

Die Fig. 33 zeigt zugleich die Verteilung der vier Scharen dreizähliger Drehungsachsen im primitiven Würfel, entsprechend der in Fig. 23 dargestellten Anordnung.

11a) $CaCO_3$, rhomboedrisch holoedrisch (Kalkspat). Fig. 34. $D = 2{,}713$. Die Ca-Atome (Doppelkreise) bilden zwei rhomboedrische Gitter, die C-Atome (volle Kreise) ebenfalls, die O-Atome (leere Kreise) sechs solche Gitter. Das primitive Rhomboeder ist positiv und hat das Symbol $\{40\bar{4}1\}$ (Bravais) bzw. $\{\bar{3}11\}$ (Miller); seine Konstanten sind $a = 6{,}36 \times 10^{-8}$ cm, $\alpha = 46^0 7'$, $A = 114^0 10'$. Das eine Ca-Gitter ist gegen das andere um $t_2 = \frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2}$ verschoben, die beiden C-Gitter gegen ebenjenes um

$$t_3 = \frac{a_1}{4} + \frac{a_2}{4} + \frac{a_3}{4} \text{ bzw. } t_4 = \frac{3a_1}{4} + \frac{3a_2}{4} + \frac{3a_3}{4}.$$

Gegen dasselbe Ca-Gitter sind die sechs O-Gitter verschoben um annähernd

$$t_5 = \frac{5a_1}{20} + \frac{11a_2}{20} - \frac{a_3}{20},\quad t_6 = \frac{11a_1}{20} - \frac{a_2}{20} + \frac{5a_3}{20},$$

$$t_7 = -\frac{a_1}{20} + \frac{5a_2}{20} + \frac{11a_3}{20}, \quad t_8 = \frac{4a_1}{10} + \frac{11a_2}{10} + \frac{7a_3}{10},$$
$$t_9 = \frac{11a_1}{10} + \frac{7a_2}{10} + \frac{4a_3}{10}, \quad t_{10} = \frac{7a_1}{10} + \frac{4a_2}{10} + \frac{11a_3}{10}.$$

11b) $MgCO_3$, rhomboedrisch holoedrisch (Magnesit). Fig. 34. $D = 3{,}05$. Die Atomanordnung entsteht aus derjenigen des Kalkspates,

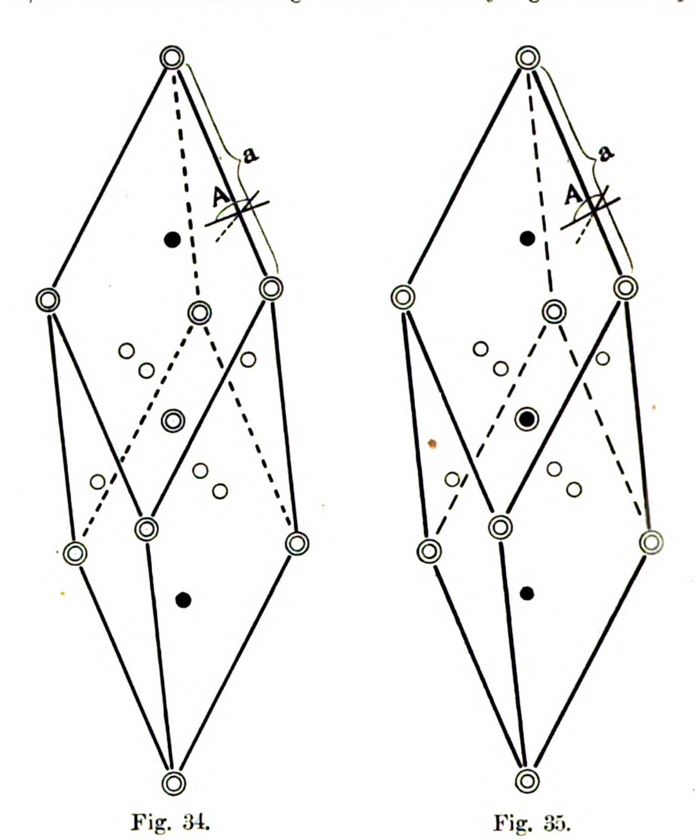


Fig. 34. Fig. 35.

wenn deren Ca-Atome durch Mg-Atome ersetzt und $a = 5{,}64 \times 10^{-8}$ cm, $\alpha = 48^0 10'$, $A = 113^0 35'$ gemacht werden; auch sind die Verschiebungsvektoren der O-Gitter ein wenig zu ändern.

12) $NaNO_3$, rhomboedrisch holoedrisch (Chilesalpeter). Fig. 34. $D = 2{,}271$. Die Atomanordnung ergibt sich aus derjenigen des Kalkspates, wenn deren Ca-Atome durch Na-Atome und die C-Atome durch N-Atome ersetzt, die Gitterkonstanten gleich $a = 6{,}31 \times 10^{-8}$ cm,

$\alpha = 47^0 14'$, $A = 113^0 51'$ gemacht und die Verschiebungsvektoren der O Gitter ein wenig abgeändert werden.

13) $CaMg(CO_3)_2$, rhomboedrisch pyramidal (Dolomit). Fig. 35. $D = 2{,}83$. Die Atomanordnung entsteht aus derjenigen des Kalkspates dadurch, daß man irgendeines der beiden Ca-Gitter durch ein Mg-Gitter ersetzt (in der Fig. 35 sind die Mg-Atome durch zentrierte Kreise dargestellt, die Ca-Atome wieder durch Doppelkreise, die C-Atome durch volle Kreise und die O-Atome durch einfache leere Kreise); überdies ist $a = 6{,}03 \times 10^{-8}$ cm, $\alpha = 47^0 8'$, $A = 113^0 53'$ zu machen, auch sind wieder die Verschiebungsvektoren der O-Gitter ein wenig abzuändern.

Ermittelung der Raumgruppe und Symmetriegruppe.

Die röntgenometrischen Methoden haben nur dann erheblichen Erfolg, wenn die chemische Zusammensetzung, also die empirische Formel, der untersuchten Kristallart bekannt ist. Jene Verfahren ergeben dann sowohl die Anordnung aller Atomzentren des Kristalles als auch für jedes Atomzentrum die chemische Natur seines Atoms. Dagegen läßt sich bisher die Form eines Atomes und daher auch seine Orientierung sowie der Parallelismus oder der Nicht-Parallelismus zweier Atome eines und desselben chemischen Elementes nicht unmittelbar feststellen. Die Beugungswinkel und die Intensitäten der von einem Atom gelieferten Sekundärstrahlen scheinen unabhängig von der Richtung zu sein, in welcher der Primärstrahl das Atom trifft. Daher ergeben sich, selbst wenn wir das Kristallsystem als bekannt oder als röntgenometrisch mit einem Sicherheitsgrad festgelegt betrachten, der von den Fehlergrenzen der Methode abhängt, folgende Unsicherheiten der Symmetriegruppe, falls diese nicht von vornherein feststeht.

Das röntgenometrische Verhalten eines Kristalles ist im allgemeinen mit mehreren Raumgruppen und mit mehreren Symmetriegruppen verträglich; stets enthält je eine dieser Raumgruppen bzw. Symmetriegruppen alle übrigen als Untergruppen, doch ist nicht umgekehrt jede ihrer Untergruppen mit dem röntgenometrischen Ergebnis vereinbar.

Insonderheit fallen die in Richtung und Gegenrichtung eines Kristalles aufgenommenen Röntgenogramme stets so aus, als besäße derselbe Inversionszentren. Daher verteilen sich die Kristalle nach der Symmetrie ihrer Röntgenogramme auf nur 11 statt 32 Symmetrieklassen, so daß, wie die folgende Tabelle zeigt, gewisse der 32 Symmetrieklassen röntgenometrisch nicht voneinander unterschieden werden können.

Tabelle der röntgenometrischen Symmetrieklassen.

1. **Regulär a):** Holoedrie, Tetraedrische Hemiedrie, Plagiedrische Hemiedrie.
2. **Regulär b):** Pentagonale Hemiedrie, Tetartoedrie.
3. **Hexagonal a):** Holoedrie, Hemimorphe Hemiedrie, Trapezoedrische Hemiedrie, Trigonale Hemiedrie.
4. **Hexagonal b):** Pyramidale Hemiedrie, Hemimorphe Tetartoedrie, Trigonale Tetartoedrie.
5. **Rhomboedrisch a):** Holoedrie, Hemimorphe Hemiedrie, Trapezoedrische Hemiedrie.
6. **Rhomboedrisch b):** Pyramidale Hemiedrie, Tetartoedrie.
7. **Tetragonal a);** Holoedrie, Hemimorphe Hemiedrie, Trapezoedrische Hemiedrie, Sphenoidische Hemiedrie.
8. **Tetragonal b):** Pyramidale Hemiedrie, Hemimorphe Tetartoedrie Sphenoidische Tetartoedrie.
9. **Rhombisch:** Holoedrie, Hemiedrie, Hemimorphie.
10. **Monoklin:** Holoedrie, Hemimorphie, Hemiedrie.
11. **Triklin:** Holoedrie, Hemiedrie.

Andrerseits aber läßt das röntgenometrische Ergebnis oft gewisse Symmetrieklassen eines Kristallsystems als ausgeschlossen erscheinen und engt dann die Zahl der von vornherein bestehenden Möglichkeiten ein.

Praktisch ermittelt man aus der röntgenometrisch erhaltenen Atomanordnung eines Kristalles von bekannter chemischer Zusammensetzung und bekanntem Kristallsystem in folgender Weise zunächst die möglichen Raumsysteme und daraufhin die ihnen isomorphen Symmetrieklassen.

Man sucht in jener Atomanordnung acht chemisch gleiche Atome auf, welche die Ecken eines möglichst kleinen Parallelepipedons Π' bilden; darauf ist zu untersuchen, ob letzteres ein primitives Parallelepiped Π darstellt. Das ist nur dann der Fall, wenn die ganze Struktur aus Atomgittern (s. S. 88) aufgebaut gedacht werden kann derart, daß jedes Atomgitter primitive Parallelepipeda enthält, die mit Π' kongruent und parallel sind. Ist das nicht der Fall, so sucht man ein doppelt so großes, dreimal so großes usw. Parallelepiped auf, welches aus chemisch identischen Atomen gebildet ist und obigen Bedingungen genügt; das kleinste derartige Parallelepiped darf als primitiv gelten. Absorbiert dieses Π im ganzen n Atome irgendeines chemischen Elementes E_1, so muß, falls diese n Atome strukturell gleichartig sind (s. S. 87, 88), nach

(31) die Wertigkeit derselben gleich $w = \frac{N}{n}$ sein; hierbei setzt man für jede Symmetrieklasse, die man in Betracht zu ziehen wünscht, N gleich deren maximaler Flächenzahl.

Die gleiche Betrachtung hat man hinsichtlich der von Π absorbierten Atome des chemischen Elementes E_2 anzustellen usf. Schließlich ist noch zu bedenken, daß n chemisch identische, von Π absorbierte Atome zwar strukturell gleichartig sein können, aber nicht müssen. Daher sind jene Überlegungen auch noch für jeden ganzzahligen Faktor von n zu wiederholen. Auf diese Weise erhält man für jede Symmetrieklasse und für ein und dasselbe chemische Element im allgemeinen mehrere Wertigkeitszahlen w und mehrere Gleichartigkeitszahlen n sowie mehrere Gruppierungen gleichartiger Atome innerhalb Π. Für jeden dieser möglichen Fälle sucht man unter den mit der betr. Symmetrieklasse isomorphen Raumsystemen dasjenige auf, welches gleichartige Punkte von jenen Wertigkeiten und Verteilungsarten zuläßt.

Hierbei zeigt sich im allgemeinen, daß manche Symmetrieklasse unter den ihr isomorphen Raumsystemen überhaupt kein einziges besitzt, welches zulänglich ist. So kann z. B. Diamant weder tetraedrisch noch tetartoedrisch sein, falls die Operationen seiner Raumgruppe alle C-Atome ineinander überführen, d. h. falls sämtliche Atome gleichartig sind, was doch höchstwahrscheinlich für jedes kristallisierte chemische Element vorauszusetzen ist. Da nun aus morphologisch-kristallographischen Gründen weder die pentagonale noch die plagiedrische Hemiedrie für Diamant in Betracht kommt, so darf die reguläre Holoedrie als seine Symmetrieklasse betrachtet werden. Daraus folgt dann unter Anwendung obiger Überlegungen, daß die von W. H. Bragg und W. L. Bragg festgestellte Atomanordnung des Diamanten von dem Raumsystem $\mathfrak{O}_h^7$ beherrscht wird.

Das Raumsystem des Diamanten.

Wir wollen jenes regulär holoedrische Raumsystem $\mathfrak{O}_h^7$ des Diamanten als Beispiel verwirklichter Raumsysteme an der Hand der Fig. 26 schildern, welche die weiter oben (s. S. 101) beschriebene Verteilung der Kohlenstoffatome im Diamanten versinnbildlicht.

Das Raumsystem $\mathfrak{O}_h^7$ ist ausgezeichnet durch 6 verschieden gerichtete Scharen zweizähliger Drehungsachsen A_2, 4 verschieden orientierte Scharen dreizähliger Drehungsachsen A_3, 3 zueinander senkrechte Scharen vierzähliger Schraubungsachsen $A_{4,t}$ von beiderlei Windungssinn. 3 den vorigen parallele Scharen zweizähliger Drehungsachsen U,

6 zueinander geneigte Scharen von Spiegelungsebenen S, 3 zueinander senkrechte Scharen von Gleitspiegelungsebenen S_t sowie Inversionszentren J. Die Lagen dieser Symmetrieelemente zueinander und gegenüber den Atomen sind folgende. Wir nennen die Kanten OA, OB, OC des flächenzentrierten Würfels W (Fig. 26) als Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ und machen ihre Richtungen zu Koordinatenachsen X, Y, Z. Die vier Raumdiagonalen von W sind Achsen A_3; ihnen parallel gehen durch jedes der sechs Flächenzentren von W vier Achsen A_3; auch durch jedes der vier im Innern von W gelegenen Atome gehen vier solche Achsen A_3, die aber unter den aufgezählten bereits enthalten sind.

Durch jedes C-Atom laufen drei Achsen U, die den Kanten von W parallel sind. Parallel Z liegen sechs rechte Achsen $A_{4,t}$, die gegen Z um $+\frac{\mathfrak{a}_2}{4}$, $+\frac{3\mathfrak{a}_2}{4}$, $+\mathfrak{a}_1+\frac{\mathfrak{a}_2}{4}$, $+\mathfrak{a}_1+\frac{3\mathfrak{a}_2}{4}$, $+\frac{\mathfrak{a}_1}{2}+\frac{\mathfrak{a}_2}{4}$ und um $+\frac{\mathfrak{a}_1}{2}+\frac{3\mathfrak{a}_2}{4}$ verschoben sind; ihre dem kleinsten Drehungswinkel $+\frac{\pi}{2}$ entsprechende Translationskomponente beträgt $-\frac{\mathfrak{a}_3}{4}$. Ebenso sind sechs linke Achsen $A_{4,t}$ parallel Z und gegen dieses verschoben um $+\frac{\mathfrak{a}_1}{4}$, $+\frac{3\mathfrak{a}_1}{4}$, $+\mathfrak{a}_2+\frac{\mathfrak{a}_1}{4}$, $+\mathfrak{a}_2+\frac{3\mathfrak{a}_1}{4}$, $+\frac{\mathfrak{a}_2}{2}+\frac{\mathfrak{a}_1}{4}$ und um $+\frac{\mathfrak{a}_2}{2}+\frac{3\mathfrak{a}_1}{4}$; ihre dem kleinsten Drehungswinkel $-\frac{\pi}{2}$ entsprechende Translationskomponente beträgt $-\frac{\mathfrak{a}_3}{4}$. Analog liegen parallel Y und parallel X je sechs rechte und sechs linke Achsen $A_{4,t}$. Ein Punkt J ist gegen den Ursprung O um $\frac{+\mathfrak{a}_1+\mathfrak{a}_2+\mathfrak{a}_3}{8}$ verschoben, drei andere um $+\frac{7\mathfrak{a}_2}{8}+\frac{7\mathfrak{a}_3}{8}+\frac{\mathfrak{a}_1}{8}$, um $+\frac{7\mathfrak{a}_3}{8}+\frac{7\mathfrak{a}_1}{8}+\frac{\mathfrak{a}_2}{8}$ und um $+\frac{7\mathfrak{a}_1}{8}+\frac{7\mathfrak{a}_2}{8}+\frac{\mathfrak{a}_3}{8}$ usf. Durch jedes J laufen eine Achse A_3 und drei zu dieser normale Achsen A_2, die den Flächendiagonalen von W parallel sind. Durch jedes Atom gehen sechs Ebenen S, die den sechs Flächenpaaren des Rhombendodekaeders parallel sind. Vier Ebenen S_t liegen innerhalb W parallel der YZ-Ebene, gegen diese um $+\frac{\mathfrak{a}_1}{8}$, $+\frac{3\mathfrak{a}_1}{8}$, $+\frac{5\mathfrak{a}_1}{8}$, $+\frac{7\mathfrak{a}_1}{8}$ verschoben; ebenso sind der ZX-Ebene und der XY-Ebene je vier Ebenen S_t innerhalb W parallel.

Somit liegen im Innern und auf der Oberfläche jedes flächenzentrierten Würfels W des Diamanten 28 Achsen A_3, 39 Achsen U, 18 rechte und 18 linke Achsen $A_{4,t}$, 32 Achsen A_2, 18 Ebenen S, 12 Ebenen S_t und 16 Zentren J, also im ganzen 181 Symmetrieelemente!

Hiermit ist das Raumsystem $\mathfrak{D}_h^7$ des Diamanten völlig beschrieben, wenn wir uns erinnern, daß die Kante von W gleich $a = 3{,}56 \times 10^{-8}$ cm lang ist und daß wir mit obigem Komplex von Symmetrieelementen sämtliche Translationen der in $\mathfrak{D}_h^7$ steckenden Gruppe Γ_c' auszuführen haben.

Die Diamantstruktur oder deren Raumsystem ist also u. a. durch Gleitspiegelungsebenen sowie durch Schraubungsachsen ausgezeichnet. Die Existenzmöglichkeit dieser beiden von der Schoenflies-Sohnckeschen Theorie vorausgesehenen Symmetriearten war von manchen Forschern bezweifelt worden, bevor sie experimentell nachgewiesen wurde.

Minimale Atomsymmetrie.

Die Zahl und die Art der ein Atomzentrum berührenden Symmetrieelemente des betr. Raumsystems erteilen dem Atom nicht nur eine bestimmte Wertigkeit w (s. oben), sondern zugleich eine gewisse Symmetrie. Diese setzt sich aus eben denjenigen Symmetrieelementen zusammen, von denen das Atom getroffen und mithin in sich selbst übergeführt wird. Diese Symmetrie muß stets identisch mit einer der 32 kristallographischen Symmetrieklassen sein; sie stellt diejenigen Eigenschaften dar, die das betr. Atom auf jeden Fall besitzen muß, wenn die Struktur, also auch die Kristallart selbst, zu der vorausgesetzten Symmetrieklasse gehören soll. Daher habe ich (21) jene Symmetrie des Atoms als minimale Atomsymmetrie bezeichnet.

Die folgende „Tabelle der minimalen Atomsymmetrien" enthält in der ersten Kolonne die chemische Formel von 42 Kristallarten nebst deren Symmetrieklasse, in der nächsten und übernächsten Kolonne die zugehörige Raumgruppe sowie Translationsgruppe und in den folgenden Kolonnen die minimale Atomsymmetrie der 31 in jenen Kristallarten steckenden chemischen Elemente.

Da streng isomorphe Kristallarten offenbar analoge Struktur und gleichartige Raumsysteme besitzen müssen, so ließen sich die Atomsymmetrien auch für solche Kristallarten angeben, die selbst nicht strukturell erforscht, jedoch mit einer strukturell erforschten Kristallart streng isomorph sind.

Wie man aus der Tabelle ersieht, ist die minimale Atomsymmetrie eines und desselben chemischen Elementes im allgemeinen in verschie-

denen Kristallarten verschieden; z. B. ist diejenige von Chlor im $NaCl$ regulär holoedrisch, im KCl regulär plagiedrisch.

Besitzt eine Kristallart und somit auch ihr Raumsystem Symmetrieelemente zweiter Art, so muß jede Atomart, deren Atome von keinem Symmetrieelement zweiter Art getroffen werden, aus zweierlei Atomen bestehen, die zwar spiegelbildlich gleich, aber nicht kongruent sind. Das gilt z. B. von den Sauerstoffatomen des Kalkspates ($CaCO_3$) (vgl. die Tabelle).

Ersetzt man die Atome einer Kristallart durch Polyeder, deren Symmetrie gleich der Minimalsymmetrie jener Atome ist, und orientiert diese Polyeder so zueinander, daß sie durch die Operationen der Raum-

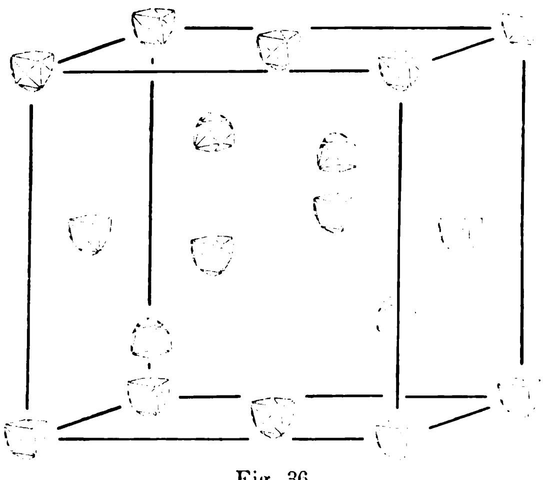


Fig. 36.

gruppe der betr. Kristallart ineinander übergehen, so erhält man für Diamant etwa die Fig. 36 und für Flußspat (CaF_2) etwa die Fig. 37. Die C-Atome des Diamanten sind, ihrer Minimalsymmetrie (s. Tabelle) entsprechend, durch regulär tetraedrische Polyeder dargestellt; sie befinden sich infolge der Operationen der Raumgruppe $\mathfrak{O}_h{}^7$ in zwei Stellungen, die zueinander spiegelbildlich in bezug auf die Würfelebenen sind (Fig. 36). In Fig. 37 zeigen sich die Ca-Atome des Flußspates regulär holoedrisch, die F-Atome aber regulär tetraedrisch in zwei Stellungen, die wieder spiegelbildlich zueinander in bezug auf die Würfelebenen sind.

Daß die „minimale Atomsymmetrie“ mit der wirklichen Atomsymmetrie identisch ist, darf wohl als außerordentlich wahrscheinlich, wenn

nicht als sicher bezeichnet werden. Jedoch sind jene starren Polyeder der Fig. 36 und 37 nur Symbole der tatsächlichen Symmetrie, die man sich als eine dynamische, nicht statische Erscheinung vorzustellen hat. Die erwähnte Veränderlichkeit der minimalen Atomsymmetrie sowie die Vorstellungen von Rutherford und von Bohr über den inneren Mechanismus der Atome lassen auf eine Symmetrie von Bewegungen statt auf eine Symmetrie der Anordnung schließen.

Dementsprechend nimmt J. Stark (dieses Jahrbuch **12**, 293—94 u. Fig. 5, S. 292, 1915) für die Struktur des Steinsalzes (s. S. 103 u. Fig. 29) an, daß jedes *Cl*-Atom ein Elektron Ⓔ von einem der sechs nächsten *Na*-Atome an sich gerissen hat und mit jenem zusammen bald

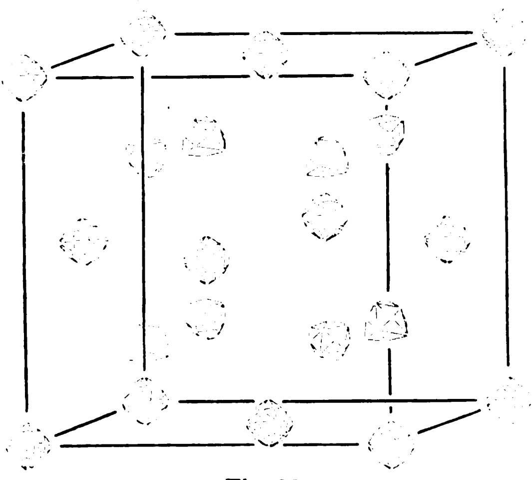


Fig. 37.

um diese bald um jene der drei Würfelkantenrichtungen hin und her schwingt. Die Verbindungslinie *Cl*-Ⓔ kommt also schnell nacheinander in jede dieser Kantenrichtungen, so daß auf die Dauer keine der letzteren vor der andern ausgezeichnet ist.

Die Tabelle der Atomsymmetrien zeigt, daß sich unter den 80 aufgeführten Atomarten nur zwei befinden, denen jegliche Symmetrie fehlt; es sind die Sauerstoffatome im Dolomit ($CaMgC_2O_6$) und im Korund (Al_2O_3) nebst Verwandten. Das bedeutet eine höchst auffallende Eigentümlichkeit der bisher experimentell ermittelten Strukturen. Jene verhältnismäßig hohe Symmetrie der Atome ist gleichbedeutend mit der geringen Anzahl von Freiheitsgraden (s. S. 91), welche den Atomlagen zukommen. So sind die Lagen der Natriumatome des Steinsalzes ($NaCl$)

und diejenigen vieler andrer Atome nonvariant, diejenigen der Schwefelatome im Schwefelkies (FeS_2) monovariant; bivariante Atomlagen sind nicht festgestellt und trivariant zeigten sich nur die Lagen der symmetrielosen Sauerstoffatome des Dolomit und des Korund nebst Verwandten. Da demnach die Atome meist mit Symmetrieelementen des Raumsystems in Berührung stehen, die letzteren aber irgendwelche Häufungsstellen nicht besitzen können, so bilden auch meist die Atome keine Häufungen. Diese Tatsache steht also durchaus nicht im Widerspruch zur Schoenfliesschen Strukturtheorie; gleichwohl aber war sie das Überraschendste, das die wirklichen Strukturen bei ihrer Entdeckung darboten. Diese Überraschung veranlaßte zu der über das Festgestellte hinausgehenden Behauptung, die Kristalle beständen aus einzelnen Atomen statt aus Molekeln. Das folgende Kapitel VII (S. 115) wird sich mit diesem Problem beschäftigen.

Die Struktur bestimmter Kristallflächen und Kanten.

Ist die Struktur einer Kristallart ermittelt, so kann man mit Hilfe der Strukturkonstanten die Struktur jeder Kristallfläche der Stellung (hkl) und jeder Kristallkante der Richtung $[mnp]$ auf dem S. 96 beschriebenen Wege feststellen. Wir beziehen beispielsweise die Indizes der Flächen und Kanten von Kalkspat ($CaCO_3$) auf die Polkanten des primitiven Rhomboeders $\{\bar{3}\,1\,1\}$ als primitives Parametertripel und erinnern uns, daß nach S. 105 der Kalkspat aus zwei Ca-Gittern, zwei C-Gittern und sechs O-Gittern besteht. Sollen dann in einer Gitterebene der Schar (hkl) außer Ca-Atomen auch C-Atome des einen bzw. des andern der beiden C-Gitter liegen, so muß sein $h + k + l = 4\varrho_1$ bzw. $h + k + l = \frac{4\varrho_2}{3}$, wo ϱ_1 und ϱ_2 irgendwelche ganze Zahlen sind. Sollen in einer Gitterebene der Schar (hkl) sowohl Ca-Atome des einen Ca-Gitters als auch Ca-Atome des andern Ca-Gitters liegen, so muß $h + k + l = 2\varrho$ sein, wo ϱ ganzzahlig ist. Bedenkt man, daß die beiden C-Gitter die gleichen Lagen zu den beiden Ca-Gittern haben wie diese zu jenen, so ergibt sich in bezug auf die Ca- und die C-Atome des Kalkspates folgendes. In einer Ca-Ebene irgendeines der beiden Ca-Gitter liegen entweder überhaupt keine sonstigen Atome oder sowohl Ca-Atome beider Ca-Gitter als auch C-Atome beider C-Gitter oder drittens ausschließlich Ca-Atome beider Ca-Gitter; in einer C-Ebene irgendeines der beiden C-Gitter liegen entweder überhaupt keine sonstigen Atome oder sowohl C-Atome beider C-Gitter als auch Ca-Atome beider Ca-Gitter oder drittens ausschließlich C-Atome beider C-Gitter.

Soll eine *Ca*-Linie $[mnp]$ von irgendeinem der beiden *Ca*-Gitter zugleich *C*-Atome des einen bzw. andern der beiden *C*-Gitter enthalten, so müssen die drei Ausdrücke $n - p$, $p - m$, $m - n$ bzw. $3(n-p)$, $3(p-m)$, $3(m-n)$ durch 4 teilbar sein. Sollen in einer *Ca*-Linie $[mnp]$ von irgendeinem der beiden *Ca*-Gitter zugleich *Ca*-Atome des andern *Ca*-Gitters liegen, so müssen die drei Ausdrücke $n-p$, $p-m$, $m-n$ durch 2 teilbar sein. Daraus folgt: Eine *Ca*-Linie enthält entweder überhaupt keine weiteren Atome oder *Ca*-Atome beider *Ca*-Gitter sowie *C*-Atome beider *C*-Gitter oder drittens ausschließlich *Ca*-Atome beider *Ca*-Gitter; eine *C*-Linie enthält entweder überhaupt keine weiteren Atome oder *C*-Atome beider *C*-Gitter nebst *Ca*-Atomen beider *Ca*-Gitter oder drittens ausschließlich *C*-Atome beider *C*-Gitter.

Für die Sauerstoffatome des Kalkspates erhält man infolge ihrer komplizierteren Lagen (s. S. 105) natürlich verwickeltere Bedingungen.

VII. Kristallmolekeln und Kristallionen.

Die Molekeln nicht kristallisierter Massen können als Atomkomplexe definiert werden, die in sich gesetzmäßig aufgebaut, gegenseitig aber regellos orientiert sind. Dagegen ist in Kristallen regellose Orientierung unmöglich und statt dessen parallele Lagerung vorhanden. Daher darf man als Kristallmolekeln wohl die kleinsten miteinander kongruenten und parallelen Atomkomplexe definieren, die in sich stabil sind und den Kristall restlos aufbauen; diese Kristallmolekeln, die im allgemeinen den Inhalt ausgezeichneter primitiver Parallelepida bilden werden, führen freiwillig gleiche und gleichgerichtete Schwingungen aus und beschreiben unter dem Einfluß einer äußeren Kraft gleiche und parallele Strecken.

Zunächst wird man erwarten, die Molekeln der Kristalle daran zu erkennen, daß die Atomabstände d innerhalb der Molekel von kleinerer Größenordnung seien als die Abstände D nächst benachbarter Molekeln. Wenn nun aber in dem Volumen V der primitiven Parallelepipeda eine Molekel enthalten ist, so ist D von der Größenordnung $\sqrt[3]{V}$ (mittlerer Abstand nach Poisson); andrerseits zeigen die röntgenometrischen Ergebnisse, daß auch d von der Größenordnung $\sqrt[3]{V}$ ist. Folglich sind die Molekeln nicht als Häufungen ausgeprägt. Sie werden sich aber gemäß ihrer obigen Charakterisierung durch ihre Eigenschwingungen oder durch erzwungene Bewegungen verraten. Im übrigen können Kristallmolekeln nach Art der Molekeln flüssiger und gasförmiger

Phasen in Ionen dissoziiert sein, was sich durch deren unabhängige Schwingungen und Bewegungen kundgeben wird.

Zur Ermittelung solcher Kristallmolekeln und Kristallionen bieten sich bereits mehrere recht verschiedenartige Methoden dar, die nunmehr besprochen werden sollen.

Elektrolytisches Verhalten.

E. Warburg (46) und F. Tegetmeier (46) konstatierten bereits 1887 und 1888 am Kalkspat ($CaCO_3$) galvanische Polarisation; später stellten A. Joffe (18) und W. C. Röntgen (35) sowie K. Szlenker (44) überdies eine Erhöhung des elektrischen Leitungsvermögens mit der Temperatur sowie infolge von Röntgenbestrahlung fest. Inzwischen hatte J. Curie (10) ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Temperatur sowohl am Kalkspat als auch am Steinsalz ($NaCl$) und am Flußspat ($CaFe_2$) gefunden. F. Haber (16) und St. Tolloczko (16) wiesen für Bariumchlorid, welches aus Schmelzfluß kristallisiert war, mehrere hundert Grad unterhalb des Schmelzpunktes elektrolytisches Leitvermögen nach. C. Doelter (13) gibt für Schwerspat ($BaSO_4$) galvanische Polarisation an, während er solche am Rutil (TiO_2) und am Zinnstein (SnO_2) nicht beobachten konnte. Im Einklang hiermit fand K. Schilling (39) am Schwerspat positiven Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens sowie Zunahme einer deutlichen Polarisation mit steigender Temperatur. Auch Alizarin, das ja Salze zu bilden vermag, verhält sich nach Schilling elektrolytisch. Die Leitfähigkeit σ des regulären Jodsilbers (AgJ) steigt nach Tubandt (45) und Lorenz (45) mit der Temperatur bis zum Schmelzpunkt ($+ 552^0$ C), fällt hier um etwa 13 Proz., um dann wieder anzusteigen; bis herab auf $+ 450^0$ C haben die Kristalle größeres σ als die Schmelze bei $+ 554^0$. Auch $AgCl$, $AgBr$, $TlCl$, $TlBr$ und TlJ leiten nach obigen Forschern elektrolytisch. Das Leitvermögen von Eisenglanz (Fe_2O_3) und von Magneteisen (Fe_3O_4) steigt nach H. Bäckström (4) mit der Temperatur, ebenso dasjenige von Quarz in der Richtung der Hauptachse nach J. Curie (10) sowie nach E. Warburg (46) und F. Tegetmeier (46). E. van Aubel (3) gibt für Schwefelkies (FeS_2) Zunahme des Leitvermögens mit der Temperatur an. Dagegen leitet nach B. Beckmann (5) Schwefelkies von Gelliware zwischen $- 258^0$ und $+ 101^0$ metallisch. Ebenso zeigt Bleiglanz (PbS) nach J. Guinchant und O. Reichenheim (die Literatur konnte ich nicht finden) Elektronenleitung statt Ionenleitung. Auch im Graphit (C) und im Diamant, von denen nach Al. Artom (1) ersterer unvergleichlich viel besser als letzterer leitet, liegt wohl reiner Elektronentransport vor.

Über Richtungsdifferenzen der Leitfähigkeit fand ich folgende Angaben. Steinsalz ($NaCl$) leitet nach F. Braun (7) senkrecht zu den Würfelflächen etwa doppelt so gut als senkrecht zu den Oktaederflächen (?). Kalkspat ($CaCO_3$) leitet nach J. Curie (10) besser senkrecht zur Hauptachse als parallel zu ihr (vgl. das Kapitel „Translation“ S. 122). Nach H. Bäckström (4) leitet Eisenglanz (Fe_2O_3) zwischen 0^0 und $+100^0$ senkrecht zur Hauptachse etwa doppelt so gut als parallel derselben (vgl. das Kapitel „Translation“ S. 122). Am Wismut fand Ch. Matteucci (nach Th. Liebisch, Grundriß d. physik. Kristallogr., S. 213, Leipzig 1896) senkrecht zur Hauptachse eine anderthalbmal so gute Leitfähigkeit als parallel zur Hauptachse. Das Leitvermögen von Quarz (SiO_2) ist nach J. Curie (10) in der Richtung der Hauptachse 1000 bis 10000mal so groß als senkrecht dazu. Freilich dürfte beim Quarz wie vielleicht auch in manchen andern Fällen geringe Beimischung einer zweiten Substanz die Ursache einer erhöhten Leitfähigkeit darstellen.

Nach den hier mitgeteilten Ergebnissen von Leitfähigkeits- und Polarisationsmessungen scheint eine recht große Anzahl von Kristallarten aus Ionen aufgebaut zu sein. Freilich darf man die beträchtliche Unsicherheit der Bestimmungen bei solch enormen Widerständen, wie sie die meisten Kristalle dem Stromdurchgang entgegensetzen, nicht verkennen.

Reststrahlen.

L. B. Morse (29), Nyswander (33) sowie Cl. Schaefer (37) und M. Schubert (37) fanden am Manganspat ($MnCO_3$), Eisenspat ($FeCO_3$), Zinkspat ($ZnCO_3$), Magnesit ($MgCO_3$), Kalkspat ($CaCO_3$), Dolomit ($CaMgC_2O_6$), Aragonit ($CaCO_3$), Strontianit ($SrCO_3$), Witherit ($BaCO_3$), Cerussit ($PbCO_3$) und Guanidinkarbonat ($[CNH(NH_2)_2]_2 \cdot H_2CO_3$) drei Absorptionsmaxima bei annähernd 7μ, 11μ und 14μ. Ferner erhielten W. W. Coblentz (9), A. H. Pfund (34) sowie Cl. Schaefer (37) und M. Schubert (37) an K_2SO_4, Na_2SO_4, $SrSO_4$ (Coelestin), $BaSO_4$ (Schwerspat), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gips), $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, neun verschiedenen Alaunen sowie an $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und analogen Doppelsulfaten Reststrahlen von 9μ und von 16μ Wellenlänge. Hiernach hat man in den genannten Sulfaten bzw. Karbonaten SO_4-Ionen bzw. CO_3-Ionen anzunehmen, da nach Drudes Theorie nur elektrisch geladene Massenteilchen optisch bemerkbare Eigenschwingungen ausführen.

Das ultrarote Reflexionsmaximum des Wassers bei $3{,}2\mu$ macht sich nach W. W. Coblentz (9) sowie nach Cl. Schaefer (38) und

M. Schubert (38) in kristallisierten Hydraten bemerkbar; es ist oft ein wenig verschoben, und zwar verschieden für ungleichwertige Schwingungsrichtungen und überdies zuweilen in eine Doppellinie gespalten. So gab $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ für Schwingungen parallel der Hauptachse (Fresnels Vektor) $\lambda_1 = 3{,}2\mu$ und $\lambda_2 = 3{,}4\mu$, senkrecht zur Hauptachse $\lambda = 3{,}3\mu$: die NH_4Al-, die $TlAl$- und die NH_4Cr-Alaune lieferten $\lambda_1 = 3{,}5\mu$, $\lambda_2 = 3{,}05\mu$; im $TlAl$-Alaun fanden Schaefer und Schubert (s. oben) auch das zweite Reflexionsmaximum des Wassers, das bei $6{,}2\mu$ liegt, verdoppelt. $ZnK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ergab Maxima bei $3{,}27\mu$ ($\parallel$ a), $3{,}28\mu$ ($\parallel$ b) und $3{,}34\mu$ ($\parallel$ c).

Man hat also wohl das „Wasser" der obigen Hydrate in der Tat als solches anzunehmen, während die Verdoppelung von Linien nach Schaefer vielleicht auf polymerisierten Molekeln H_4O_2 beruht; letzteres stimmt jedenfalls für die $12H_2O$ führenden Alaune mit A. Werners Theorie überein, da hiernach höchstens 6 statt 12 Wassermolekeln dem Metallion koordiniert sein können. E. Aschkinaß (2) machte darauf aufmerksam, daß Flußspat (CaF_2), Kalkspat ($CaCO_3$) und Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) bei ca. 30μ metallisch reflektieren, was wahrscheinlich dem Ca-Ion zuzuschreiben sei. H. Rubens (36) erhielt freilich neuerdings für gleichionige Salze recht verschiedene Reflexionsmaxima, nämlich 62μ für KCl, 86μ für KBr, 54μ für $NaCl$ und $81{,}5\mu$ für $AgCl$.

F. F. Martens (28) hat mittels der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel ultraviolette Eigenschwingungen berechnet für Steinsalz ($NaCl$) bei $111\mu\mu$ (?Na) und $156\mu\mu$ (?Cl), für Sylvin (KCl) bei $115\mu\mu$ (?K) und $161\mu\mu$ (?Cl) sowie für die ordentlichen Strahlen im Kalkspat ($CaCO_3$) bei $110\mu\mu$ (?Ca) und $157\mu\mu$ (?CO_3); diesen Berechnungen liegt die Annahme zugrunde, daß jede der genannten Kristallarten ein binärer Elektrolyt mit zwei ultravioletten Eigenschwingungen sei; experimentell sind jene Eigenfrequenzen bisher noch nicht bestätigt worden. Für Diamant (C) fand Martens unter der Voraussetzung einer einzigen kurzwelligen Eigenschwingung für diese $\lambda = 125\mu\mu$; sie würde sich optisch aber nur dann nachweisen lassen, wenn Diamant nach Art der Metalle aus positiven Ionen und freien Elektronen bestände, was mir im Hinblick auf den hohen elektrischen Widerstand jener Kristallart ziemlich unwahrscheinlich ist.

Kinetische Theorie der Kristalle.

Für einatomige reguläre Kristalle wurden u. a. folgende drei Formeln abgeleitet:

Die Gleichung von E. Grüneisen (15) fußt auf der Proportiona-

lität von Atomwärme und thermischer Ausdehnung bei einatomigen Substanzen und lautet

$$\nu = 2{,}91 \times 10^{11} \sqrt{\frac{1}{m v^{2/3}} \left(\frac{c_v}{\frac{1}{v} \frac{dv}{dT}} \right)}, \tag{51}$$

wo ν die Frequenz der Atomschwingung, m die Masse des Grammatoms in g, v sein Volumen in cm^3 bei der absoluten Temperatur $T = 0$ und c_v die spezifische Wärme in g-Kalorien bei $T = 0$ und konstantem Volumen ist; c_v kann aus der empirisch bei konstantem Druck bestimmten spezifischen Wärme c_p berechnet werden, diese Korrektur ist übrigens meist sehr geringfügig.

Die Formel von W. Nernst (30) und F. A. Lindemann (31) läßt sich wie folgt schreiben

$$c_v = \frac{3R}{2} \left\{ \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right\}, \tag{52}$$

wo $\beta = 4{,}865 \times 10^{-11}$ die Plancksche Strahlungskonstante ist.

Unter der Annahme, daß bei der Schmelztemperatur T_s die Amplitude der Atomschwingung so groß wird, daß benachbarte Atome zusammenstoßen, hat F. A. Lindemann (27) folgende Formel abgeleitet

$$\nu = 3{,}08 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{m v^{2/3}}}. \tag{53}$$

Berechnet man nach diesen drei Formeln (51), (52) und (53) die Eigenschwingung von Diamant, Silizium, Kupfer und Silber, so erhält man, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, gut übereinstimmende Werte; freilich erscheint es trotzdem zweifelhaft, ob man daraus auf Einatomigkeit jener Kristallarten schließen darf.

Kristallart	m	v	T_s	$\frac{c_v}{\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}}$	ν nach Formel Nr. (51)	(52)	(53)
Diamant	12,0	3,4	3600?	470000	$38{,}2 \times 10^{12}$	$39{,}9 \times 10^{12}$	$35{,}0 \times 10^{12}$?
Si	28,4	11,8	?	263000	$11{,}0 \times 10^{12}$	$13{,}6 \times 10^{12}$	?
Cu	63,6	7,1	1357	124000	$6{,}7 \times 10^{12}$	$6{,}6 \times 10^{12}$	$7{,}5 \times 10^{12}$
Ag	107,9	10,3	1234	112000	$4{,}3 \times 10^{12}$	$4{,}6 \times 10^{12}$	$4{,}8 \times 10^{12}$

W. Nernst (32) stellte folgende Überlegung an. Die Energie der Molekelschwingung von der Frequenz ν_1 fällt mit der Temperatur T

im Sinne der Funktion $c_v' = F_1(\nu_1, T)$ von P. Debye (11); die Energie der Atomschwingung von der Frequenz ν_2 fällt mit der Temperatur T im Sinne der Funktion $c_v'' = F_2(\nu_2, T)$ von A. Einstein (14). Berechnet man nun z. B. für Sylvin (KCl) die Frequenz ν_1 aus der Lindemannschen Schmelzpunktsformel (53) und die Frequenz ν_2 aus der Rubensschen Reststrahlwellenlänge $\lambda_2 = 68\,\mu$, indem $\nu_2 = \frac{c}{\lambda_2}$ und c die maximale Lichtgeschwindigkeit ist, so ergibt sich unter der Annahme zweiatomiger Molekeln

$$c_v = \frac{1}{2}\left\{F_1(\nu_1, T) + F_2(\nu_2, T)\right\};$$

aus c_v berechnet man c_p und vergleicht die Werte c_p mit den experimentell bestimmten. Die Übereinstimmung ist recht gut, wie die folgende Tabelle zeigt, und scheint dafür zu sprechen, daß Sylvin aus zweiatomigen Molekeln besteht. Dieses Verfahren von W. Nernst bedeutet offenbar eine Molekulargewichtsbestimmung von Kristallen.

T	$F_1(\nu_1, T)$	$F_2(\nu_2, T)$	c_v ber.	c_p ber.	c_p beob.
22,8	1,04	0,05	0,54	0,54	0,58
26,9	1,48	0,13	$0{,}80_5$	$0{,}80_5$	0,76
30,1	1,87	0,25	1,06	1,06	0,98
33,7	2,25	0,43	1,34	1,34	1,25
48,3	3,52	1,43	$2{,}47_5$	$2{,}47_5$	2,85
57,6	4,06	2,13	$3{,}09_5$	$3{,}10_5$	3,06
70,0	4,57	2,89	3,73	3,75	3,79
86,0	4,97	3,66	$4{,}31_5$	$4{,}34_5$	4,36
235,0	5,81	5,55	5,68	5,84	5,89
416,0	5,91	5,83	5,87	6,21	6,36
550,0	5,93	5,87	5,90	6,35	6,59

Spaltbarkeit.

J. Stark (43) hat folgende Erklärung für die Spaltbarkeit des Steinsalzes ($NaCl$) gegeben. Ein Steinsalzwürfel, der erfahrungsgemäß längs den drei Stellungen der Würfelflächen spaltet, ruhe auf horizontaler Unterlage; ein Flächenpaar liegt also horizontal; ein zweites Flächenpaar verlaufe rechts-links und das dritte sei vertikal auf uns zugerichtet. Parallel diesem seitlichen Flächenpaar setze man eine Messerschneide vertikal auf die obere Würfelfläche auf. Führt man dann einen Schlag auf den Rücken der Messerklinge aus, so erfahren die unter der Schneide befindlichen Atome einen Schub von oben nach

unten in der Pfeilrichtung der Fig. 38, welche die in der vorderen Würfelfläche liegenden *Na*-Atome ⊕ und *Cl*-Atome ⓘ darstellt. Sobald die vom Schub betroffenen Atome (links vom Pfeil) über die punktierten Lagen hinaus geraten, werden sie von den in Ruhe verbliebenen Atomen (rechts vom Pfeil) abgestoßen werden, wofern die *Na*-Atome und die *Cl*-Atome entgegengesetzt elektrisch geladen sind; es tritt ein Auseinanderspringen zweier Würfelhälften längs der Pfeilrichtung, d. h. Spaltung parallel dem seitlichen Würfelflächenpaar ein, da alle der abgebildeten Atomschicht parallelen Atomschichten sich genau wie jene verhalten müssen. Ist diese plausible Erklärung der Spaltbarkeit des Steinsalzes richtig, so folgt, daß letzteres aus positiven *Na*-Ionen und

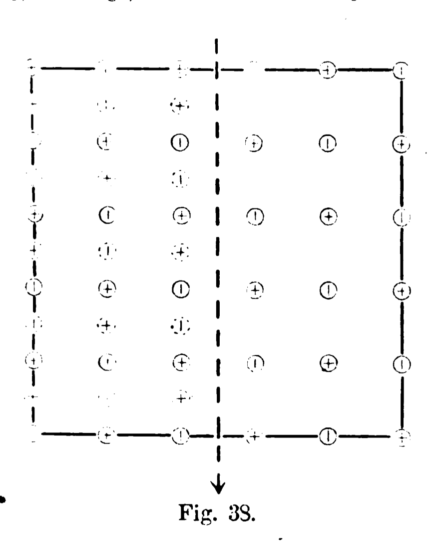


Fig. 38.

negativen *Cl*-Ionen besteht. Demnach dürfte die Spaltung von Steinsalz nicht eintreten, wenn die Schneide parallel einer Würfelfläche senkrecht auf eine Rhombendodekaederfläche statt auf eine Würfelfläche aufgesetzt würde. Das Experiment müßte dann ergeben, daß, wenn die Schneide nahezu die soeben beschriebene Lage hat, eine viel größere Kraft zum Spalten erforderlich ist als in dem weiter oben geschilderten Falle.

Die Spaltung des Flußspates (CaF_2) nach den Oktaederebenen müßte, da hier auf eine nur mit *Ca* besetzte Oktaederebene zwei nur mit *F* besetzte Oktaederebenen folgen, zwischen diesen beiden eintreten, nicht aber zwischen einer *Ca*-Ebene und einer *F*-Ebene; übrigens sind die beiden ersteren Ebenen doppelt so weit voneinander entfernt als die beiden letztgenannten.

Da Spaltbarkeit und Struktur von Bleiglanz (PbS) denjenigen von Steinsalz völlig analog sind, so würde hier auch genau die gleiche Erklärung gültig sein. Die Spaltbarkeiten von Zinkblende (ZnS), Kalkspat ($CaCO_3$), Chilesalpeter ($NaNO_3$) und Dolomit ($CaMgC_2O_6$) würden ebenfalls aus deren Struktur erklärt werden können. Bei der Zinkblende (ZnS) wird zugleich verständlich, daß dieselbe nach den Ebenen des Rhombendodekaeders und nicht, was sonst viel häufiger ist, nach denen des Würfels oder des Oktaeders spaltet; die aufeinanderfolgenden Würfelebenen und ebenso die aufeinanderfolgenden Oktaederebenen enthalten nämlich abwechselnd nur Zn-Atome oder nur S-Atome, während jede Rhombendodekaederebene mit beiderlei Atomen besetzt ist.

Schwierigkeiten dürften der Starkschen Hypothese aus der Spaltbarkeit des Diamants, des Wismuts und anderer Nichtelektrolyte sowie aus dem Fehlen deutlicher Spaltbarkeit am regulären $NaClO_3$ u. a. erwachsen.

Im übrigen hätte man also wie Translationsebenen und Translationsrichtungen so auch Spaltungsebenen und Spaltungsrichtungen experimentell festzustellen. Überhaupt erscheint es mir nicht zweifelhaft, daß die Starksche Vorstellung dem Experiment wie der Theorie einen weitführenden Weg gewiesen hat.

Translation.

Eine seiner soeben dargelegten Spaltungstheorie ähnliche Deutung hat J. Stark (43) den Translationen der Kristalle gegeben. Während jedoch die Spaltbarkeit auf elektrostatische Abstoßung senkrecht zu den Spaltungsflächen zurückgeführt wurde, werden die Translationsebenen lediglich durch das Fehlen einer solchen zu ihnen senkrechten Abstoßung gekennzeichnet.

Im Steinsalz ($NaCl$) fungieren erfahrungsgemäß als Translationsebenen die sechs Stellungen der Rhombendodekaederflächen, als Translationsrichtungen die langen Diagonalen der (rhombenförmigen) Rhombendodekaederflächen.

Fig. 39 zeigt wie Fig. 38 die Na-Atome und die Cl-Atome in der vorderen Würfelfläche eines Steinsalzwürfels. Eine Schubkraft wirke auf die obere Würfelfläche in der Pfeilrichtung der Fig. 39; dann tritt Translation längs einer senkrecht zur vorderen Würfelfläche (Zeichnungsebene) und parallel der Pfeilrichtung gelegenen Rhombendodekaederebene ein, und zwar gleiten die oberhalb des Pfeiles gelegenen Atome der vorderen Würfelfläche in der Pfeilrichtung von rechts oben nach links unten. Man sieht, daß die Atome durch die punktierten

Lagen hindurch an neue Orte gelangen können, die den ursprünglichen gleichwertig sind, und daß während des Gleitens keine Annäherung gleichartiger Atome beiderseits der Pfeilrichtung eintritt; daher können die von J. Stark als elektrisch geladen angenommenen Atome keine Abstoßung aufeinander ausüben derart, daß Spaltung einträte. Die Translation verläuft also elektrostatisch ungestört.

Im Bleiglanz (PbS), der die gleiche Struktur und die gleiche Translationsrichtung wie Steinsalz besitzt, tritt ebenfalls keine Abstoßung der Atome ein; doch bleibt bezeichnenderweise unaufgeklärt, warum die Translationsebenen des Bleiglanzes im Gegensatz zum Steinsalz Würfelebenen statt Rhombendodekaederebenen sind.

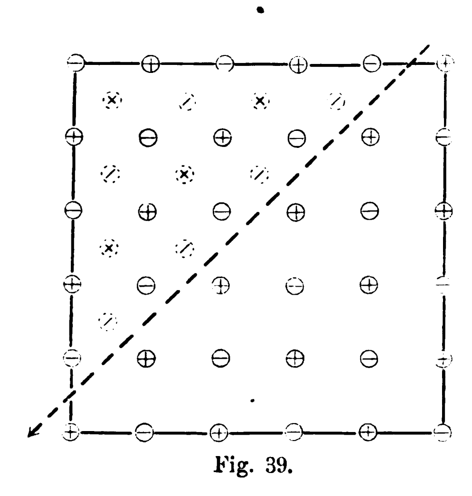


Fig. 39.

Starks Auffassung ist im Einklang mit dem Verhalten aller Kristallarten, deren Struktur bekannt und an denen Translation festgestellt ist; es sind dies Steinsalz ($NaCl$), Sylvin (KCl), Bleiglanz (PbS), Salmiak (NH_4Cl), Flußspat (CaF_2), Zinkblende (ZnS), Eisenspat ($FeCO_3$), Dolomit ($CaMgC_2O_6$) und auch Korund (Al_2O_3), wofern man letzteren als in Al_2 und O_3 dissoziiert annehmen darf[1]). In allen diesen Fällen aber genügen den Starkschen Bedingungen außer den verwirklichten Translationsebenen und -Richtungen unendlich viele andere Ebenen und Richtungen.

1) Die erwähnten Translationen von Korund, Zinkblende und Flußspat sind von Herrn Kurt Veit im hiesigen Mineralogischen Institut 1915—16 aufgefunden, jedoch infolge des Krieges noch nicht veröffentlicht worden.

Haben wie im Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) und in manchen andern Kristallarten eine Translationsebene und eine Spaltungsebene die gleiche Stellung, so müßte nach Starks Vorstellungen offenbar entweder die Translationsrichtung von der „Spaltungsrichtung" abweichen oder aber Translation und Spaltung in verschiedenen Niveaus vor sich gehen.

Die Translation nichtelektrolytischer Kristallarten erfordert eine besondere Erklärung, und das um so mehr, als unter diesen Kupfer Silber, Gold und wahrscheinlich viele andere Metalle translationsfähig sind [1]).

Die weiter oben aufgezählten Kristallarten (von Steinsalz bis Korund) haben sämtlich noch ein weiteres gemeinsames Merkmal. Faßt man sie nämlich als ionisiert auf, so passiert während der Translation kein Ion einen Ort, an dem sich zuvor ein andersartiges Ion befand. Diese für Ionen festgestellte Regel würde dagegen für Atome nicht durchweg gelten, da im Eisenspat und im Dolomit die O-Atome Orte passieren, an denen sich vorher C-Atome befanden, und umgekehrt, während CO_3-Ionen unsere Regel befolgen würden. Nach dieser Regel dürften die Translationsrichtungen zugleich Maxima der elektrolytischen Leitfähigkeit σ darstellen; das trifft anscheinend tatsächlich zu. So ist im Kalkspat ($CaCO_3$) σ senkrecht zur Hauptachse größer als parallel derselben, und in Übereinstimmung hiermit liegen wahrscheinlich Translationsrichtungen senkrecht zur Hauptachse, so wie sie am isomorphen Eisenspat ($FeCO_3$) nachgewiesen sind. Eisenglanz (Fe_2O_3) hat maximales σ ebenfalls normal zur Hauptachse und ebenso liegen höchstwahrscheinlich Translationsrichtungen, da solche in dem isomorphen Korund (Al_2O_3) senkrecht zur Hauptachse festgestellt sind.

Kristallschiebung.

Zum Verständnis dieses Kapitels muß folgendes vorausgeschickt werden.

Die Kristalle mancher Kristallarten sind einer „Schiebung" fähig. Wirkt auf einen solchen schiebungsfähigen Kristall in geeigneter Richtung eine scherende Kraft ein, so ändern sich nach Liebisch die Richtungen der Kristallflächen und Kristallkanten derart, als wenn eine einfache Schiebung im Sinne von Thomson und Tait stattfände, als wenn also alle Punkte des Kristalls in einer und derselben Richtung σ_1 um Beträge verschoben würden, die den Abständen δ jener Punkte von einer und derselben Ebene K_1 proportional sind; der Proportionalitäts-

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **13**, 585, 1912.

faktor s heißt **Größe der Schiebung**, während K_1 als **Gleitfläche** und σ_1, das offenbar stets parallel K_1 liegt, als **Gleitrichtung** bezeichnet wird. Eine Ebene S, die parallel σ_1 und normal zu K_1 liegt, nennt man **Ebene der Schiebung**. Die Schiebung führt eine Kugel in ein dreiachsiges Ellipsoid von gleichem Volumen über. Dieses sog. Deformationsellipsoid besitzt zwei Stellungen von Kreisschnittsebenen deren eine zu K_1 parallel ist und als erste Kreisschnittsebene bezeichnet wird, während die andere, K_2, zweite Kreisschnittsebene heißt. Die Schnittrichtung σ_2 von K_2 und S wird als **Grundzone** bezeichnet. Nennen wir alle und nur diejenigen Richtungen sowie Stellungen rational, welche **Hauys** Rationalitätsgesetz (s. S. 55) gehorchen, so gilt nach **Mügge** folgendes: In jedem schiebungsfähigen Kristall sind entweder nur K_1 und σ_2 oder nur σ_1 und K_2 oder K_1, σ_2, σ_1, K_2 rational.

Infolge der Anisotropie des Kristalles muß die Schiebung außer seiner Gestalt auch seine Vektoren deformieren. Die Erfahrung lehrt, daß hierbei das ganze Vektorensystem in sich selbst deformiert wird, d. h. daß jeder Vektor des undeformierten Kristalles sich in dem deformierten wiederfindet. Somit wird durch Schiebung die Struktur in sich selbst übergeführt derart, daß zwar ein Parameter sowie ein Verschiebungsvektor der ineinandergestellten Atomgitter sich im allgemeinen nach Richtung und Länge ändern, daß sich jedoch jeder Parameter und jeder Verschiebungsvektor der undeformierten Struktur in der deformierten wiederfindet. Überdies kann nach **Mügge** durch eine einfache Symmetrieoperation die deformierte Struktur in die undeformierte oder diese in jene wie folgt übergeführt werden. 1. Entweder durch eine halbe Umdrehung um die Normale von K_1 oder durch Spiegelung an K_1 oder durch jede dieser beiden Operationen; dann sind K_1 und σ_2 rational. 2. Entweder durch eine halbe Umdrehung um σ_1 oder durch Spiegelung an einer zu σ_1 normalen Ebene oder durch jede dieser beiden Operationen; dann sind σ_1 und K_2 rational. Jene Operationen stellen offenbar den **Symmetrieeffekt** der Schiebung dar[1]).

Damit die Schiebung in einer Kristallstruktur einen solchen Symmetrieeffekt hervorbringen kann, muß im allgemeinen jedes Atom nicht nur seinen Ort ändern, sondern zugleich entweder eine gewisse Drehung um seinen Schwerpunkt oder eine gewisse Deformation in sich erfahren. Wir sehen zunächst von derartigen Drehungen oder Deformationen der

1) Eingehenderes über Schiebung findet man in dem einschlägigen Bericht dieses Jahrbuches, **11**, 230, 1911.

Atome ab und betrachten nur deren Ortsveränderung, indem wir uns dieselben punktförmig vorstellen. Dann bilden die Atome ein sog. regelmäßiges Punktsystem, d. h. kongruente und parallel ineinandergestellte Raumgitter. Das regelmäßige Punktsystem der Kristallatome muß also durch die der Kristallart eigentümliche Schiebung auf jeden Fall in sich deformiert werden.

Da durch die oben geschilderte Deformation die Kristallgestalt genau so deformiert wird wie durch einfache Schiebung im Sinne von Thomson und Tait, so sollte man erwarten, daß jeder Punkt des Punktsystems der Kristallatome eine gerade Strecke parallel σ_1 durchläuft, welche gleich dem Produkt δs aus dem Abstand δ des Punktes von K_1 und der Größe s der Schiebung der Kristallart ist. Eine Untersuchung zeigt jedoch, daß durch einen derartigen Vorgang, den ich (23) als Strukturschiebung bezeichnet habe, das Punktsystem der Kristallatome im allgemeinen nicht in sich deformiert wird. Die Ähnlichkeit der oben geschilderten Kristalldeformation mit dem mechanischen Schiebungsbegriff von Thomson und Tait ist also nur rein äußerlich. Wir wollen daher jene Kristalldeformation von jetzt ab nicht mehr schlechthin als Schiebung, sondern als Kristallschiebung bezeichnen.

Betrachtet man die bekannte Atomanordnung eines schiebungsfähigen Kristalles als aus Atomkomplexen aufgebaut, welche nach ihrer chemischen Beschaffenheit als Kristallmolekeln oder als Kristallionen fungieren könnten, so bilden auch die Schwerpunkte jener Komplexe stets ein regelmäßiges Punktsystem. Dieses unterscheidet sich offenbar von dem Punktsystem der Atomzentren und ist daraufhin zu untersuchen, ob es etwa im Gegensatz zu letzterem während der Kristallschiebung eine Strukturschiebung erfahren kann. Die einfachsten derartigen Atomkomplexe, die während der Kristallschiebung eine Strukturschiebung auszuführen vermögen, dürfen wohl je nach ihrer chemischen Beschaffenheit entweder als Kristallmolekeln oder als Kristallionen im Sinne der auf S. 115 gegebenen Definition betrachtet werden. Voraussichtlich lassen sich in jeder schiebungsfähigen Kristallart solche Atomkomplexe ausfindig machen; überdies werden die Komplexschwerpunkte jene Strukturschiebung, deren sie fähig sind, auch tatsächlich ausführen, da die hierbei zu durchlaufenden Strecken alle geradlinig und einander parallel, also von einfachster Art sind. Mithin durchlaufen während einer Kristallschiebung die Kristallmolekeln oder die Kristallionen bestimmte geradlinige und der Gleitrichtung σ_1 par-

allele **Strecken**, wobei sie eine **bestimmte Deformation in sich erfahren**; auch diese Deformation läßt sich angeben.

Bevor ich die erfolgreiche Anwendung dieser Betrachtungen auf die Kristallschiebungen von Wismut und von Kalkspat mitteile, habe ich die von mir (22, 23) abgeleiteten Bedingungen zu nennen, denen ein Punktsystem genügen muß, damit es einer bestimmten Strukturschiebung fähig ist. Zwei Bedingungen müssen notwendigerweise und hinreichenderweise erfüllt sein.

1. Jedes der Gitter, aus denen das Punktsystem besteht, muß in sich deformiert werden.

2. Die gegenseitige Lage dieser Gitter muß ebenfalls in sich selbst übergehen.

1. Wird eines der Gitter in sich selbst deformiert, so geht offenbar jedes derselben in sich über, da sie alle kongruent und parallel sind.

Damit ein Gitter in sich übergeführt wird, müssen folgende neun Gleichungen notwendiger- und hinreichenderweise befriedigt sein.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{hu-kv-lw}{R} &= z_1\,, & \frac{2ku}{R} &= z_2\,, & \frac{2lu}{R} &= z_3\,,\\
\frac{kv-lw-hu}{R} &= z_4\,, & \frac{2lv}{R} &= z_5\,, & \frac{2hv}{R} &= z_6\,,\\
\frac{lw-hu-kv}{R} &= z_7\,, & \frac{2hw}{R} &= z_8\,, & \frac{2kw}{R} &= z_9\,.
\end{aligned}\right\} \qquad (54)$$

Hierin bedeuten z_1 bis z_9 neun teilerfremde ganze Zahlen, ferner h, k, l die Indizes von K_1 bzw. K_2 und u, v, w die Indizes von σ_2 bzw. σ_1, wobei diese Indizes auf irgendein primitives Parametertripel (s. S. 65) bezogen sind; schließlich ist $R = hu + kv + lw$.

2. Die gegenseitige Lage der das Punktsystem bildenden Gitter, welche nach obigem in sich übergehen muß, ist offenbar durch die gegenseitige Lage derjenigen Punkte gekennzeichnet, die von irgendeinem primitiven Parrallelepiped irgendeines jener Gitter absorbiert werden.

Nun wird, während eines der Gitter in sich übergeht, ein beliebiges Gitterparallelepiped desselben im allgemeinen **nicht** in sich deformiert werden; daher braucht auch der von diesem Parallelepiped umschlossene Teil des Punktsystems nicht in sich übergeführt zu werden. Jedoch lassen sich Gitterparallelepipeda angeben, die in sich übergehen; deshalb muß der von solchem Parallelepiped umschlossene Teil des Punktsystems eine Deformation in sich erfahren. Indem wir also ein derartiges Gitterparallelepiped ausfindig machen und dann die Bedingungen aufdecken, unter denen die von ihm umgrenzte Gruppe von

Systempunkten in sich übergeht, erhalten wir die zweite der beiden für Strukturschiebung geltenden Bedingungen.

Sind K_1 und σ_2 rational, so konstruieren wir mit irgendeinem parallel K_1 liegenden Paar konjugierter Parameter k_1 und k_1' sowie mit dem parallel σ_2 liegenden Parameter s_2 ein Parallelepiped $\{k_1, k_1', s_2\}$ (Fig. 40a und 40b); sind σ_1 und K_2 rational, so konstruieren wir mit irgendeinem parallel K_2 liegenden Paar konjugierter Parameter k_2 und k_2' sowie mit dem parallel σ_1 liegenden Parameter s_1 ein Parallelepiped $\{k_2, k_2', s_1\}$ (Fig. 40a und 40b). Ein so konstruiertes Gitterparallelepiped, welches übrigens stets entweder primitiv oder einfach zentriert sein muß, wird offenbar in sich deformiert; es heiße Π. Die von Π umschlossene Gruppe von Systempunkten muß also in sich übergehen:

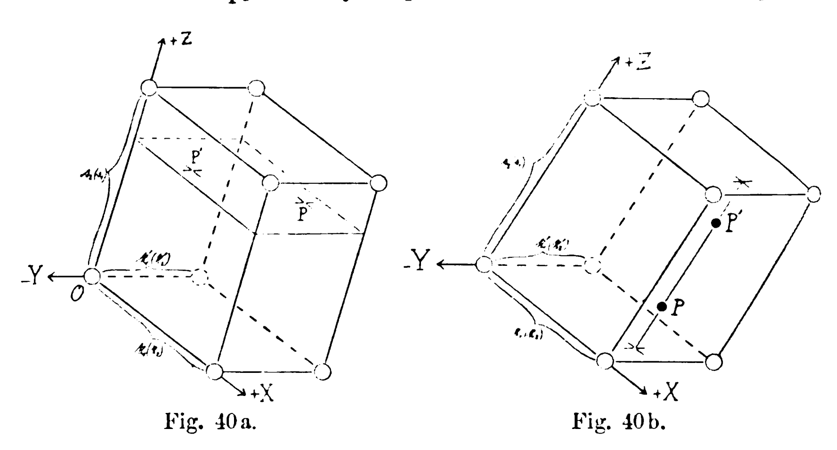


Fig. 40a. Fig. 40b.

die hierzu erforderlichen Punktlagen der Gruppe bestimmen wir mit Hilfe von k_1, k_1', s_2 bzw. k_2, k_2', s_1 als Koordinaten von X, Y, Z. Hat irgendein Punkt P jener Gruppe die Koordinaten x, y, z, so muß zu der Gruppe auch ein Punkt P' mit den Koordinaten x', y', z' gehören, wo x', y', z' in folgender Weise von x, y, z, k_1, k_1', s_2 bzw. von x, y, z, k_2, k_2', s_1 abhängen.

Sind nur K_1 und σ_2 rational, so ist notwendig und hinreichend, daß

$$\left.\begin{array}{ll}\text{entweder} & x' = k_1 - x,\quad y' = k_1' - y,\quad z' = z \text{ (Fig. 40a)} \\ \text{oder} & x' = x,\quad y' = y,\quad z' = s_2 - z \text{ (Fig. 40b).}\end{array}\right\} \quad (55)$$

Sind nur σ_1 und K_2 rational, so ist notwendig und hinreichend, daß

$$\left.\begin{array}{ll}\text{entweder} & x' = k_2 - x,\quad y' = k_2' - y,\quad z' = z \text{ (Fig. 40a)} \\ \text{oder} & x' = x,\quad y' = y,\quad z' = s_1 - z \text{ (Fig. 40b).}\end{array}\right\} \quad (56)$$

Sind K_1, σ_2, σ_1, K_2 rational, so gehorchen die Punktlagen P und P' des Punktsystems mindestens einer der vier Gleichungen (55) bis (56).

Im übrigen müssen P und P' natürlich die Schwerpunkte zweier kongruenter Atomkomplexe sein.

Durch Anwendung dieser Theorie der Strukturschiebung auf Kalkspat ($CaCO_3$) und auf Wismut, die beide schiebungsfähig und deren Atomanordnungen bekannt sind, fand ich (19, 23), daß Kalkspat aus Ionen Ca und CO_3, Wismut aus Molekeln Bi_2 besteht, deren beide Atome einen Abstand von 3×10^{-8} cm haben. In Übereinstimmung hiermit sind im Kalkspat auch durch die Reststrahlenmethode (s. S. 117) sowie durch den Nachweis elektrolytischer Leitfähigkeit (s. S. 116) Ca-Ionen und CO_3-Ionen wahrscheinlich gemacht. Wismut besitzt in manchen schmelzflüssigen Legierungen einatomige, in andern zweiatomige und im Dampfzustande zwischen $+1600^0$ und $+1700^0$ anscheinend beiderlei Molekeln. Hiernach wird Wismut, aus den einatomigen Schmelzen kristallisierend, wahrscheinlich eine größere Kristallisationswärme liefern, als wenn es sich aus den zweiatomigen ausscheidet.

Schluß.

Auf welchen Wegen wird sich der bisherige Einblick in die Kristallstruktur vertiefen lassen?

Die röntgenometrischen Methoden werden zu verfeinern sein, damit auch die Strukturen komplizierterer Verbindungen sowie die Orte besonders leichter Atome zu unserer Kenntnis gelangen.

Für die Ermittelung von Kristallmolekeln und Kristallionen dürfte das Reststrahlenverfahren am aussichtsvollsten sein; die Theorie der Strukturschiebung ist ja leider nur auf die auffallend spärlichen schiebungsfähigen Kristallarten anzuwenden.

Die Symmetrie der Atome kann als dynamische Erscheinung durch Atommodelle nach Art des Rutherfordschen oder des Bohrschen dem Verständnis künftig näher gebracht werden.

Sodann sind die konservativen Kräfte des kristallinen Zustandes und die Rolle zu erforschen, welche hierbei der chemischen Valenz und der Wernerschen Koordination zufällt.

Als besonders fruchtbringend erscheint eine Verknüpfung der Koordinationslehre mit der Elektronentheorie, die vorläufig noch unabhängig nebeinander stehen.

Alle solche Einzeluntersuchungen werden letzten Endes gekrönt werden durch eine atomistische Theorie sämtlicher physikalischer Kristalleigenschaften im Sinne von M. Born.

(Eingegangen 8. Januar 1917.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

K. T. Compton, The theory of ionization by collision. I. The distribution of velocities of the electrons. Phys. Rev. 7, 489—496, 1916.

K. T. Compton, The theory of ionization by collision. II. Case of inelastic compact. Phys. Rev. 7, 501—508, 1916.

K. T. Compton, The theory of ionization by collision. III. Case of elastic compact. Phys. Rev. 7, 509—517, 1916.

P. S. Epstein, Über den lichtelektrischen Effekt und die β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Phys. Ztschr. 17, 313—316, 1916.

P. S. Epstein, Versuch einer Anwendung der Quantenlehre auf die Theorie des lichtelektrischen Effekts und der β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Ann. d. Phys. 50, 815—840, 1916.

C. W. Heaps, The effect of a magnetic field on the conductivity of flames. Phys. Rev. 7, 663—675, 1916.

H. Lester, The variation of thermionic currents with potentials. Phil. Mag. 31, 519—559, 1916.

L. B. Loeb, On the mobilities of gas ions in high electric fields. Proc. Nat. Acad. 2, 344—350, 1916.

E. Marx, Die Quadratwurzelgesetze der Alkaliflammen und die Theorie der Flammenleitung. Ann. d. Phys. 50, 521—554, 1916.

R. A. Millikan, A direct photoelectric determination of Planck's „h". Phys. Rev. 7, 355—388, 1916.

R. A. Millikan, Die Existenz eines Subelektrons? Ann. d. Phys. 50, 729 bis 768, 1916.

A. H. Pfund, The light sensitiveness of copper oxide. Phys. Rev. 7, 289 bis 301, 1916.

O. W. Richardson and **Ch. Sheard,** The variation of the positive emission currents from hot platinum with the applied potential difference. Phil. Mag. 31, 499—505, 1916.

J. Stark, Bericht über die Ionisierung der chemischen Elemente durch Elektronenstoß. Jahrb. d. Rad. u. El. 13, 395—452, 1916.

J. T. Tate, The low potential discharge spectrum of mercury vapor in relation to ionization potentials. Phys. Rev. 7, 686—687, 1916.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

R. F. Earhart, Distribution of current between a gas column and a metallic shunt. Phys. Rev. 7, 410—413, 1916.

J. Elster u. **H. Geitel,** Über Stromschwankungen in Vakuumröhren bei Gegenwart von Alkalimetallen, ihre Bedeutung für den Entladungsvorgang und für die Messung äußerst kleiner Lichtintensitäten. Phys. Ztschr. 17, 268—276, 1916.

Ch. E. Guye, Sur l'hypothèse d'un champ moléculaire électrostatique dans les gaz comprimés et le phénomène de la décharge disruptive. Arch. sc. phys. et nat. 42, 14—19, 1916.

Ch. E. Guye, Sur l'équation de la décharge disruptive et la possibilité de trois sortes de potentiels explosifs. Arch. sc. phys. et nat. 42, 14—19, 1916.

I. E. Ives, On the so-called magnetic rays of Righi. Phys. Rev. 7, 407—410, 1916.

G. M. I. Mc Kay and **C. V. Ferguson,** Arcs in gases between non-vaporizing electrodes. Phys. Rey. 7, 410—413, 1916.

A. Righi, Expériences relatives à l'influence du champ magnétique sur la charge d'un conducteur dans l'air raréfié. C. R. 162, 670—673, 1916.

E. H. Warner, A new law relating ionization, pressure and current in the corona of constant potentials. Phys. Rev. 7, 399, 1916.

3. Elektrische Strahlen.

D. Bose, Sichtbarmachung der Ionisationsbahnen von H-Teilchen, die durch Zusammenstoß von α-Teilchen mit H-Atomen erzeugt sind. Phys. Ztschr. 17, 388—390, 1916.

P. S. Epstein, Über den lichtelektrischen Effekt und die β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Phys. Ztschr. 17, 313—316, 1916.

P. S. Epstein, Versuch einer Anwendung der Quantenlehre auf die Theorie des lichtelektrischen Effekts und der β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Ann. d. Phys. 50, 815—840, 1916.

L. Flamm u. **R. Schumann,** Die Geschwindigkeitsabnahme der α-Strahlen in Materie. Ann. d. Phys. 50, 655—699, 1916.

Ch. E. Guye et **Ch. Lavanchy,** Vérification expérimentale de la formule de Lorentz-Einstein par les rayons cathodiques de grande vitesse. Actes Soc. Helv. des sc. nat. Genève 1915, 122—124, 1916.

H. Jkeuti, A study on α-ray tracks in the sensitive film of photographic plates. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. 8, 465—471, 1916.

C. v. Kühne, Theorie der Strömung positiver Strahlen bei ihrem Durchgang durch Gase. 53 S. Diss. Freiburg i. B. 1915.

T. Retschinsky, Über die Geschwindigkeit der Kanalstrahlteilchen. Ann. d. Phys. 50, 369—384, 1916.

O. H. Smith, Retrograde rays from the cold cathode. Phys. Rev. 7, 625 bis 632, 1916.

4. Die Ionen in Metallen.

C. Benedicks, Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 351—395, 1916.

R. J. Dieterich, The effect of temperature on the resistance, the light-sensitiveness and the rate of recovery of certain crystals of metallic selenium. Phys. Rev. **7**, 551—560, 1916.

E. O. Dieterich, The relation between the pressure effect and the light effect in selenium crystals. Phys. Rev. **7**, 415, 1916.

F. Fischer u. E. Baerwind, Über die Gleichrichterwirkung des Siliziums und seine Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe. Phys. Ztschr. **17**, 373—376, 1916.

A. Werner, Über den elektrischen Widerstand des Wismuts. Phys. Ztschr. **17**, 346—349, 1916.

5. Ionisation in Elektrolyten.

J. Böeseken and **A. H. Kerstjens,** The hydrogen-ion-concentration of some complex polyhydroxylborate solutions. Proc. Amsterdam **18**, 1647—1654, 1916.

F. G. Keyes and **W. I. Winnighoff,** Change of the ionisation of salts in alcoholic solvents with the concentration. Proc. Nat. Acad. **2**, 342—344, 1916.

R. Lorenz u. **A. Höchberg,** Über die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenen Silberhaloiden. Ztschr. f. anorg. Chem. **94**, 305—316, 1916.

R. Lorenz u. **J. Posen,** Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. Nr. 7. Konstitutionsbestimmung von komplexen Salzen durch Überführung und Leitvermögen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **95**, 340—352, 1916.

R. Lorenz u. **J. Posen,** Beitrag zur Theorie der elektrolytischen Ionen. Nr. 8. Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen. Ztschr. f. anorg. Chem. **96**, 81—98, 1916.

F. Rettig, Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit gelatinehaltiger Salzlösungen bei Zustandsänderungen der Gelatine und variierter Konzentration. Erlanger Ber. **47**, 80—82, 1915.

A. Schidlof et **A. Targonski,** Preuve de l'identité des charges des ions gazeux et électrochimiques basée uniquement sur la loi des écarts. Arch. sc. phys. et nat. **41**, 515—517, 1916.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

W. D. Bancroft, Over-voltage and monoatomic hydrogen. Journ. phys. chem. **20**, 396—401, 1916.

W. D. Bancroft, Depolarization by electric waves. Journ. phys. chem. **20**, 402—406, 1916.

G. Borelius, Über die elektrischen Erscheinungen der Grenzflächen von wässerigen Lösungen und Isolatoren. Ann. d. Phys. **50**, 447—471, 1916.

E. Sarasin et **Th. Tommasina,** Constation d'un troisième effet Volta et confirmation expérimentale de l'explication donnée. C. R. **162**, 832—835, 892, 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. L. Bernoulli, Interprétation électrodynamique de la constante h de Planck. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 24—31, 1916.

C. Davisson, Gravitation and electrical action. Science **43**, 929, 1916.

P. Debye, Die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren. Gött. Nachr. 1916, 11 S.

A. Einstein, Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 318—323, 1916.

P. S. Epstein, Versuch einer Anwendung der Quantenlehre auf die Theorie des lichtelektrischen Effekts und der β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Ann. d. Phys. **50**, 815—840, 1916.

E. H. Kennard, Electrical action and the gravitation constant. Science **43**, 928—929, 1916.

R. A. Millikan, Die Existenz eines Subelektrons? Ann. d. Phys. **50**, 729 bis 768, 1916.

C. W. Oseen, Über die Extinktion des Lichtes. II. Phys. Ztschr. **17**, 341 bis 343, 1916.

M. Planck, Die physikalische Struktur des Phasenraumes. Ann. d. Phys. **50**, 385—418, 1916.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

G. Borelius, Über die elektrischen Erscheinungen der Grenzflächen von wässerigen Lösungen und Isolatoren. Ann. d. Phys. **50**, 447—471, 1916.

I. Franken, Über die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. 44 S. Diss. Göttingen 1916.

E. C. Kemble, Note on the end effect in the electrostriction of cylindrical condensers. Phys. Rev. **7**, 614—624, 1916.

W. P. Roop, The magnetic susceptibility of gases. Phys. Rev. **7**, 529—542 1916.

W. Voigt, Fragen der Pyro- und Piezoelektrizität der Kristalle. I. Vorkommen und Eigenschaften der zentrisch-symmetrischen Erregungen. Phys. Ztschr. **17**, 287—293, 1916.

W. Voigt, Fragen der Pyro- und Piezoelektrizität der Kristalle. II. Einfluß der Absolutwerte der dielektrischen Momente auf die beobachtbaren Erscheinungen. Phys. Ztschr. **17**, 307—313, 1916.

P. Weiss et J. de Freudenreich, Étude de l'aimantation initiale en fonction de la température. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 5—13, 1916.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. Ambronn, Über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung. I. Kolloid-Ztschr. **18**, 90—97, 1916.

H. Augustin, Über die Dichte des flüssigen Wasserstoffs, den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs und des flüssigen Stickstoffs. Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase **18**, 1—6, 37—43, 65 bis 68, 1916.

E. F. Barker, Selective radiation from osmium filaments. Phys. Rev. 7, 451—471, 1916.

M. Born u. F. Stumpf, Über anisotrope Flüssigkeiten. Zweite Mitteilung. Die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes senkrecht zur optischen Achse. Berl. Ber. 1916, 1043—1060.

W. W. Coblentz, Constants of spectral radiation of a uniformly heated inclosure or so-called black body. II. Journ. Wash. Acad. **6**, 418, 1916.

W. W. Coblentz, The constants of radiation of a black body. Phys. Rev. 7, 694—695, 1916.

W. W. Coblentz and W. B. Emerson, The coefficient of total radiation of a uniformly heated enclosure. Phys. Rev. **7**, 693—694, 1916.

P. D. Foote, The relation between color temperature, apparent temperature and monochromatic emissivity of radiating materials. Journ. Wash. Acad. **6**, 317—323, 1916.

P. D. Foote, Luminosity and temperature of metals. Journ. Wash. Acad. **6**, 323—326, 1916.

P. Gaubert, Polarisation circulaire produite par des sphérolites à enroulement hélicoidal. C. R. **162**, 764—766, 1916.

P. Joye, Recherches sur les spectres de réflexion composés du néodyme. 54 S. Freiburg (Schweiz) 1914.

H. R. Kruyt, The doublerefractive sol of vanadium pentoxyde. Proc. Amsterdam **18**, 1625—1631, 1916.

Th. Liebisch, Optische Beobachtungen am Quarz. Berl. Ber. 1916, 870 bis 883.

J. B. Nathanson, The reflecting power of alkali metals in contact with glass as determined by the photoelectric cell. Phys. Rev. **7**, 403—485, 1916.

Th. Peczalski, Détermination de la loi de rayonnement intégral d'un solide d'aprés le rendement lumineux. C. R. **162**, 684—686, 1916.

C. Schaefer, Zur Methode der logarithmischen Isochromaten. Ann. d. Phys. **50**, 841—852, 1916.

W. Schmidt, Ausstrahlung und Reflexion an Wasserflächen. Meteorol. Ztschr. **33**, 257—264, 1916.

G. Tammann, Über die Spektren einiger Metallverbindungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **92**, 76—80, 1915.

W. Voigt, Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. (Nachtrag.) Phys. Ztschr. **17**, 305—307, 1916.

A. G. Worthing, The true temperature scale for tungsten and its emissive powers of incandescent temperatures. Phys. Rev. **7**, 497—498, 1916.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. L. Howes and D. T. Wilber, The fluorescing sodium uranyl phosphate. Phys. Rev. **7**, 394—396, 1916.

E. L. Nichols, Note on the phosphorescence of uranyl salts. Proc. Nat. Acad. **2**, 328—333, 1916.

E. Tiede, Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphoreszenz. I. Chem. Ber. **49**, 1745—1749, 1916.

C. W. Waggoner, The tribo-luminescence of manganese-zinc compounds. Phys. Rev. 7, 402—403, 1916.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

E. C. C. Baly and **C. S. Garrett,** The ultraviolet absorption system of sulphur dioxide. Phil. Mag. **31**, 512—520, 1916.

A. J. Dempster, The light excitation by slow positive and neutral particles. Proc. Nat. Acad. **2**, 374—376, 1916.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Yttriums, des Erbiums und ihrer Zwischenfraktion. Wien. Ber. **125**, 383—490, 1916.

C. S. Garrett, The infrared and ultraviolet absorption of sulphur dioxide and their relation to the infrared spectra of oxygen and hydrogen sulphide. Phil. Mag. **31**, 505—511, 1916.

F. Gray, The optical activity of liquids and gases. Phys. Rev. **7**, 472—488, 1916.

K. W. Meißner, Untersuchungen und Wellenlängenbestimmungen im roten und infraroten Spektralbezirk. Ann. d. Phys. **50**, 713—728, 1916.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

P. Debye, Quantenhypothese und Zeeman-Effekt. Gött. Nachr. 1916, 12 S.

W. Driewulski, Beitrag zur Kenntnis der Dispersion des magneto-optischen Kerreffekts bei senkrechter Inzidenz. 58 S. Diss. Göttingen 1914.

P. E. Epstein, Zur Theorie des Starkeffekts. Ann. d. Phys. **50**, 489 bis 520, 1916.

G. Wendt u. **R. A. Wetzel,** Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf die Tripletserien des Quecksilbers und die Dupletserien des Aluminiums. Ann. d. Phys. **50**, 419—432, 1916.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

De Broglie, Sur des radiations extrêmement pénétrantes appartenant à la série K du tungstène et sur les spectres de rayons X des métaux lourds. C. R. **162**, 596—597, 1916.

A. H. Compton, A recording X-ray spectrometer and the high frequency spectrum of tungsten. Phys. Rev. **7**, 646—659, 1916.

A. H. Compton, The X-ray spectrum of tungsten. Phys. Rev. **7**, 498—499, 1916.

P. Debye u. **P. Scherrer,** Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. Phys. Ztschr. **17**, 277—283, 1916.

W. S. Gorton, A mice X-ray spectrometer. Phys. Rev. **7**, 334—340, 1916.

V. F. Hess u. **R. W. Lawson,** Eine Methode zur „Zählung" der γ-Strahlen. Wien. Ber. **125**, 285—338, 1916.

M. v. Laue, Über die Symmetrie der Kristall-Röntgenogramme. Ann. d. Phys. **50**, 433—446, 1916.

F. Rinne, Beiträge zur Kenntnis der Kristall-Röntgenogramme. Zweite Mitteilung. Leipzig. Ber. **68**, 11—45, 1916.

M. Siegbahn, Sur l'existence d'un nouveau groupe de lignes (série *M*) dans les spectres de haute fréquence. C. R. **162**, 787—888, 892, 1916.
M. Siegbahn u. **W. Stenström,** Die Röntgenspektren der Elemente *Na* bis *Cr*. Phys. Ztschr. **17**, 318—319, 1916.
E. G. Taylor, Erklärung der Erscheinungen beim Passieren von Röntgenstrahlen an einem Bleirand. Phys. Ztschr. **17**, 316—318, 1916.
D. L. Webster, Experiments on the emission quanta of characteristic *X*-rays. Phys. Rev. **7**, 599—613, 1916.
D. L. Webster, The emission quanta of characteristic *X*-rays. Phys. Rev. **7**, 403, 1916.
O. J. Zobel, A note on the spectrum of Röntgen-rays. Phys. Rev. **7**, 580 bis 582, 1916.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

Berkeley, Molecular attractions in solutions. Nat. **97**, 301, 1916.
K. Fajans u. **M. Lembert,** Über eine Methode zur relativen Atomgewichtsbestimmung isotoper Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 297—339, 1916.
A. Fock, Über die Existenz, Größe und Bestimmung der Kristallmoleküle. Zentralbl. f. Min. 1916, 392—396.
W. D. Harkins u. **E. D. Wilson,** Wechselseitige elektromagnetische Masse und die Struktur des Atoms. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 1—19, 1916.
W. D. Harkins u. **E. D. Wilson,** Das Wasserstoff-Helium-System und die Struktur der komplexen Atome. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 20—38, 1916.
P. Niggli, Die Struktur der Kristalle. Ztschr. f. anorg. Chem. **94**, 207—216, 1916.
P. Pfeiffer, Die Kristalle als Molekülverbindungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **92**, 376—380, 1915.
W. Ramsay, A hypothesis of molecular configuration in three dimensions of space. Proc. Roy Soc. **92**, 451—462, 1916.
G. Tammann, Zur Atomistik chemischer Reaktionen in anisotropen Stoffen. Ztschr. f. anorg. Chem. **91**, 263—276, 1915.
L. Zehnder, Über den Atombau. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 324—332. 1916.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

W. Duane and **G. L. Wendt.** A chemically active modification of hydrogen produced by alpha-rays. Phys. Rev, **7**, 689—691, 1916.
H. Reckleben u. **G. Lockemann,** Über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Gemische von Arsenwasserstoff und Sauerstoff. Ztschr. f. anorg. Chem. **92**, 145—167, 1915.
R. J. Strutt, An active modification of nitrogen. VII. Proc. Roy. Soc. **92**, 438—450, 1916.

E. Tiede, Ein Nachtrag zur Frage des aktiven Stickstoffs. Chem. Ber. **49**, 1741—1742, 1916.

L. Vegard, Über die elektrische Absorption in Entladungsröhren. Ann. d. Phys. **50**, 769—795, 1916.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

L. Addicks, The electrolysis of copper sulphate liquors, using carbon anodes. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **28**, 73—110, 1915.

L. M. Dennis u. **B. J. Lemon**, Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden. Ztschr. f. anorg. Chem. **91**, 186—193, 1915.

L. M. Dennis u. **P. A. van der Meulen**, Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden. II. Ztschr. f. anorg. Chem. **93**, 342—356, 1915.

R. Riedel, Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung des Nickels aus seinen Chloridlösungen. II. Über das Blättern des Nickels. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 281—286, 1916.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

M. Bodenstein, Antwort an Herrn Volmer. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 293—294, 1916.

J. Böeseken and **W. D. Cohen**, The photo-oxidation of alcohol with the cooperation of ketones. Contribution to the knowledge of the photochemical phenomena. II. Proc. Amsterdam **18**, 1640—1647, 1916.

R. Lorenz u. **K. Hiege**, Neue Untersuchungen über Metallnebel. Nr. 4. Über den Belichtungsvorgang in festem Silberchlorid und Silberbromid. Ein Beitrag zur Theorie des latenten photographischen Bildes. Ztschr. f. anorg. Chem. **92**, 27—34, 1915.

T. Swensson, Über Potentialveränderungen bei Belichtung von Oxydationsmitteln. Ztschr. f. phys. Chem. **91**, 624—636, 1916.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

P. S. Epstein, Versuch einer Anwendung der Quantenlehre auf die Theorie des lichtelektrischen Effekts und der β-Strahlung radioaktiver Substanzen. Ann. d. Phys. **50**, 815—840, 1916.

St. Meyer, Über die Beziehung zwischen Zerfallskonstanten und Reichweiten. Wien. Ber. **125**, 201—207, 1916.

G. L. Wendt, The constants of radioactivity. Phys. Rev. **7**, 389—393, 1916.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

K. Fajans u. **J. Tischler**, Über die Löslichkeit der Salze isotoper Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 284—296, 1916.

K. Fajans u. **M. Lembert**, Über eine Methode zur relativen Atomgewichtsbestimmung isotoper Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **95**, 297—339, 1916.

T. Godlewski, Über das Eindringen der Partikeln des aktiven Niederschlags des Thoriums in die Platten, die in der Emanation aktiviert werden. Wien. Ber. **125**, 137—147, 1916.

O. Hönigschmid u. St. Horovitz, Revision des Atomgewichts des Thoriums. Wien. Ber. **125**, 149—178, 1916.

O. Hönigschmid u. St. Horovitz, Zur Kenntnis des Atomgewichts des Ioniums. Wien. Ber. **125**, 179—189, 1916.

St. Meyer, Über die Beziehung zwischen Zerfallskonstanten und Reichweiten. Wien. Ber. **125**, 201—207, 1916.

St. Meyer, Die Lebensdauer des Ioniums und einige Folgerungen aus der Bestimmung dieser Konstante. Wien. Ber. **125**, 191—199, 1916.

H. Schlundt, Some experiments on the extraction of radium from carnotite ores with concentrated sulfuric acid. Journ. phys. chem. **20**, 485—494, 1916.

G. L. Wendt, The constants of radioactivity. Phys. Rev. **7**, 389—393, 1916.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

14. Band. Jahr 1917. Heft 2.

Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente.

Von **J. Stark.**

Mit 19 Figuren und 1 Tafel.

Inhalt.

I. Literatur.

1. H. Baerwald, Untersuchung der Einwirkung des Magnetfeldes auf den Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **34**, 883—906, 1911.
2. H. Baerwald, Erwiderung auf die Bemerkung des Herrn Stark zu meiner Mitteilung (Ann. d. Phys. **34**, 883—906, 1911). Ann. d. Phys. **36**, 203—206, 1911.
3. H. v. Dechend u. W. Hammer, Über Kanalstrahlen. Heidelb. Ber. 21. Abh., 30 S. 1910.
4. H. v. Dechend u. W. Hammer, Das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 203—205, 312, 1911.
5. E. Dorn, Über Kanalstrahlen in Wasserstoff, Helium und Argon. Phys. Ztschr. **8**, 589—590, 1907.
6. E. Dorn, Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen von Neon. Phys. Ztschr. **10**, 614, 1909.
7. A. Dufour, Sur les spectres de l'hydrogène. Ann. chim. et phys. **9**. 361—432, 1906.
8. J. M. Eder u. E. Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum. Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse, S. 87—97. Knapp, Halle a. S. 1904.
9. J. M. Eder u. E. Valenta, Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers. Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse, S. 128—160. Knapp, Halle a. S. 1904.
10. C. Fredenhagen, Die Emissionsursache der Hauptserienlinien der Alkalimetalle und der Dopplereffekt an den Kanal- und Anodenstrahlen. Phys. Ztschr. **8**, 927—929, 1907.
11. K. Friedersdorff, Der Dopplereffekt der Kanalstrahlen in Argon. Ann. d. Phys. **47**, 737—762, 1915.
12. G. S. Fulcher, The production of light by canal rays. Astrophys. Journ. **33**, 40—57, 1911.
13. G. S. Fulcher, The production of light by cathode rays. Astrophys. Journ. **34**, 388—396, 1911.
14. G. S. Fulcher, Der Stark-Doppler-Effekt an Wasserstoff-Kanalstrahlen in Luft. Phys. Ztschr. **13**, 224—228, 407, 1912.
15. G. S. Fulcher, Spektren von Entladungen niedrigen Potentials in Luft und Wasserstoff. Phys. Ztschr. **13**, 1137—1142, 1912.
16. G. Gehlhoff, Über die Glimmentladung in Rubidium- und Cäsiumdampf. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 963—969, 1910.
17. G. Gehlhoff, Über die Emission der Serien- und Grundspektren bei der Glimmentladung der Alkalimetalldämpfe. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 970—974, 1910.
18. G. Gehlhoff u. K. Rottgardt, Elektrische und optische Messungen bei der Glimmentladung in Natrium- und Kaliumdampf. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 492—505, 1910.
19. E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Anodenstrahlen IV. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 273—279, 1907; Phys. Ztschr. **8**, 724—726, 1907; Ann. d. Phys. **25**, 877—881, 1907.

20. E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 414—419, 490, 1910; Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 583—585, 1910; Phys. Ztschr. **11**, 732—734, 1910.

21. E. Gehrcke u. O. Reichenheim, Das Dopplerspektrum der Wasserstoffkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 111—118, 1911.

22. E. Gehrcke u. R. Seeliger, Über das Leuchten der Gase unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen. I. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 335—343, 1912.

23. E. Gehrcke u. R. Seeliger, Über das Leuchten der Gase unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 1023—1031, 1912.

24. H. Gerdien u. R. Holm, Das Spektrum der Kanalstrahlen in Helium. Ann. d. Phys. **27**, 844—858, 1908.

25. E. Goldstein, Über zweifache Linienspektra chemischer Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 321—332, 1907.

26. E. Goldstein, Über die Darstellung der Grundspektra von Kalium, Rubidium und Cäsium. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 426—443, 1910.

27. W. Grotrian u. C. Runge, Die sogenannten Cyanbanden. Phys. Ztschr. **15**, 545—548, 1914.

28. W. Hermann, Zur Spektroskopie des Stickstoffs (Doppler-Effekt, positive Stickstoffionen). Phys. Ztschr. **7**, 567—569, 1906.

29. W. Hermann u. S. Kinoshita, Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 564 bis 567, 1906.

30a. R. v. Hirsch, Versuche über das Leuchten von Wasserstoff-Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **49**, 851—864, 1916.

30b. G. F. Hull, An investigation of the influence of electric fields on spectral lines: preliminary note. Proc. Roy. Soc. (A) **78**, 80—81, 1906; Nat. **74**, 603, 1906.

31. G. F. Hull, An investigation of the influence of electric fields on spectral lines. Astrophys. Journ. **25**, 12—23, 1907.

32. G. F. Hull, Doppler effect and polarization in canal rays. Astrophys. Journ. **25**, 234—235, 1907.

33. G. F. Hull, The Doppler effect in the spectrum of hydrogen and mercury. Astrophys. Journ. **26**, 117—119, 1907.

34. A. Kalähne, Über die Spektra einiger Elemente bei der stetigen Glimmentladung in Geißlerschen Röhren und die Abhängigkeit der Lichtstrahlung von Stromstärke und Druck. Wied. Ann. **65**, 815—848, 1898.

35a. S. Kinoshita, Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen. Phys. Ztschr. **8**, 35—38, 1907.

35b. J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Beobachtungen über Lichtemission und Kanalstrahlen. Ber. Heidelb. Akad. 1910, 4. Abh.

36. G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. **110**, 161—189, 1860; **113**, 337—381, 1861.

37. J. Kramsztyk, Über die räumliche Verteilung der Lichtemission im Bogen. Ann. d. Phys. **48**, 375—409, 1915.

38. F. Leder, Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren, über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums. Ann. d. Phys. **24**, 305—325, 1907.
39. P. Lenard, Über die Elektrizitätsleitung in Flammen. Ann. d. Phys. **9**, 642—650, 1902.
40. P. Lenard, Über den elektrischen Bogen und die Spektren der Metalle. Ann. d. Phys. **11**, 636—650, 1903.
41. P. Lenard, Über die Lichtemissionen der Alkalimetalldämpfe und Salze und über die Zentren dieser Emissionen. Ann. d. Phys. **17**, 197—247, 1905.
42. P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen, Bewegungsvorgänge, Lichtemission. Ber. Heidelb. Akad. 1914, 17. Abh.
43. J. N. Lockyer, Spectroscopic notes. II. On the evidence of variation in molecular structure. Proc. Roy. Soc. **22**, 372—374, 1874.
44. J. N. Lockyer, Preliminary note on the compound nature of the line-spectra of elementary bodies. Proc. Roy. Soc. **24**, 352—354, 1876.
45. J. N. Lockyer, Studien zur Spektralanalyse. Brockhaus, Leipzig 1879.
46. F. Lunkenheimer, Über das Intensitätsverhältnis der Serienlinien des Wasserstoffs im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **36**, 134—152, 1911.
47. F. Lunkenheimer, Entgegnung auf Herrn Starks Bemerkung zu meiner Abhandlung (Ann. d. Phys. **36**, 134—152, 1911). Ann. d. Phys. **37**, 823—831, 1911.
48a. O. Oldenberg, Spektroheliographische Untersuchungen am Lichtbogen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **13**, 133—172, 1913.
48b. F. Paschen, Bemerkung zu der Diskussion über den Doppler-Effekt der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 924, 1906.
49. F. Paschen, Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **23**, 247—260, 1907.
50. F. Paschen, Über den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. **23**, 261—266, 1907.
51. F. Paschen, Erwiderung auf Bemerkungen des Herrn Stark zu meinen Arbeiten über den Dopplereffekt. Ann. d. Phys. **23**, 997—1000, 1907.
52. F. Paschen, Intensitätsverteilung im Kanalstrahl-Dopplerstreif. Ann. d. Phys. **37**, 599—600, 1912.
53. J. Plücker and S. W. Hittorf, On the spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the different spectra of the same elementary gaseous substance. Phil. Trans. **155**, 1—29, 1865.
54. L. Puccianti, Elektrische und optische Untersuchungen über den Wechselstromlichtbogen. Phys. Ztschr. **8**, 463—471, 1907.
55. L. Puccianti, Esperienze collo spettrografo senza fenditura sull' arco a corrente continua. N. Cim. **14**, 218—223, 1907.
56. L. Puccianti, Nuove esperienze sulla multeplicita spettroscopica nell' arco elettrico. N. Cim. **19**, 397—410, 1910.
57. H. Rau, Beobachtungen an Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 421—423, 1906.

58. H. Rau, Dopplereffekt bei den Heliumkanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 360, 401, 1907.
59. H. Rau, Über die Lichterregung durch langsame Kathodenstrahlen Ber. d. Physik.-med. Ges. Würzburg 1914.
60. O. Reichenheim, Über die Spektra der Anodenstrahlen. Ann. d. Phys. **33**, 747—761, 1910.
61. T. Retschinsky, Über die elektromagnetische und spektrale Analyse der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **48**, 546 - 576, 1915.
62. T. Royds, The Doppler effect in positive rays in hydrogen. Phil. Mag. **18**, 895—900, 1909.
63. K. Siegl, Untersuchungen der Kanalstrahlen von Sauerstoff. Wien. Ber. **116**, 129—134, 1907.
64. J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. S. 457. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1902.
65. J. Stark, Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra. Ann. d. Phys. **14**, 506—538, 1904.
66. J. Stark, Über zwei Linienspektra des Quecksilbers. Ann. d. Phys. **16**, 490—515, 1905.
67. J. Stark, Der Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen und die Spektra der positiven Atomionen. Gött. Nachr. 1905, 459—471; Phys. Ztschr. **6**, 892—897, 1905.
68. J. Stark, Die elektrische Ladung der Träger von Duplett- und Triplettserien. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 111—115, 1906; Phys. Ztschr. **7**, 249 bis 251, 1906.
69. J. Stark, Über den Zusammenhang zwischen Translation und Strahlungsintensität positiver Atomionen. Phys. Ztschr. **7**, 251—256, 1906.
70. J. Stark, Bemerkungen zum Vortrag des Herrn M. Wien. Doppler-Effekt in der ersten Kathodenschicht. Phys. Ztschr. **7**, 747, 1906.
71. J. Stark, Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **21**, 401—456, 1906; Astrophys. Journ. **25**, 23—44, 170 bis 194, 1906.
72. J. Stark, Zur Diskussion über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **8**, 79—81, 1906.
73. J. Stark, Remarks on Hull's observations of the Doppler effect in canal rays. Astrophys. Journ. **25**, 230—234, 1907.
74. J. Stark, Bedingungen für die photographische Beobachtung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **8**, 397—402, 1907.
75. J. Stark, Photographs of the Doppler effect in the spectrum of hydrogen and of mercury. Rejoinder to Mr. Hull's reply. Astrophys. Journ. **26**, 63—65, 1907.
76. J. Stark, Bemerkung zu Herrn Paschens Mitteilung über den Doppler-Effekt bei den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **23**, 798—804, 1907.
77. J. Stark, Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie. Phys. Ztschr. **8**, 913—919, 1907.
78. J. Stark, Über die Spektra des Sauerstoffs (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen). Ann. d. Phys. **26**, 806—832, 1908; Berl. Ber. **28**, 554—577, 1908.

79. J. Stark, Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese. Phys. Ztschr. **9**, 767—773, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 713—725.
80. J. Stark, Zu den Beobachtungen des Herrn W. Wien über die positive Ladung der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **10**, 752—756, 1909.
81. J. Stark, Über die Kanalstrahlen im parallelen elektrischen Feld. Phys. Ztschr. **11**, 171—179, 1910.
82. J. Stark, Bemerkungen zu neueren Abhandlungen über Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 711—718, 1910.
83. J. Stark, Diskussion über die Intensitätsverteilung im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 193—202, 1911.
84. J. Stark, Bemerkung zu den Beobachtungen der Herren Gehrcke und Reichenheim über den Doppler-Effekt von Wasserstoffkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 353—356, 1911.
85. J. Stark, Zur Frage nach dem Träger und dem Sitz der Emission von Serienlinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 405—416, 1911; Jahrb. d. Rad. u. El. **8**, 231—249, 1911.
86. J. Stark, Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn Baerwald (Ann. d. Phys. **34**, 883—906, 1911). Ann. d. Phys. **35**, 755—760, 1911.
87. J. Stark, Antwort auf die Bemerkung des Herrn Baerwald (Ann. d. Phys. **36**, 203—206, 1911). Ann. d. Phys. **36**, 859—860, 1911.
88. J. Stark, Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn Lunkenheimer (Ann. d. Phys. **36**, 134—152, 1911). Ann. d. Phys. **36**, 861—865, 1911.
89. J. Stark, Über die Breite des Intensitätsminimums im Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen. Antwort an Herrn Paschen. Ann. d. Phys. **38**, 459—466, 1912.
90. J. Stark, Antwort auf die Ausführungen des Herrn Lunkenheimer über das Intensitätsverhältnis im Doppler-Effekt von Kanalstrahlen Ann. d. Phys. **38**, 470—472, 1912.
91. J. Stark, Über den Schwellenwert der kinetischen Energie für die Emission bewegter Serienlinien. Phys. Ztschr. **13**, 532—535, 1912.
92. J. Stark, Zur Diskussion über die Intensitätsverteilung im Kanalstrahlenspektrum. Ann. d. Phys. **39**, 1185—1200, 1912.
93. J. Stark, Bogen- und Funkenlinien (ein- und mehrwertige Linien) in den Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **14**, 102—109, 1913.
94. J. Stark, Elektronisierung und Ionisierung von Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **14**, 768—770, 1913.
95. J. Stark, Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn Wilsar. Phys. Ztschr. **14**, 779—780, 1913.
96. J. Stark, Vergleich der Resultate der elektromagnetischen und der spektralen Analyse der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **14**, 961—965, 1913.
97. J. Stark, Über die mehrfache positive Ladung chemischer Atome. Phys. Ztschr. **14**, 965—969, 1913.
98. J. Stark, Beobachtungen über die Emission ruhender Serienlinien durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **42**, 163—180, 1913.
99. J. Stark, Über Reflexion von Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn E. Wagner. Ann. d. Phys. **42**, 231—237, 1913.

100. J. Stark, Über den spektralanalytischen Nachweis von Molekülkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 813–820, 1913.
101. J. Stark, Bemerkung zu einer Mitteilung der Herren E. Gehrcke und O. Reichenheim. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1235—1236, 1913.
102. J. Stark, Bemerkung zum Bogen- und Funkenspektrum des Heliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 468–474, 1914.
103. J. Stark, Ultraviolette Emissionsbanden des ein-, zwei- und dreiatomigen Sauerstoffmoleküls. Ann. d. Phys. **43**, 319—336, 1914.
104. J. Stark, Zur Deutung des Schwellenwertes der kinetischen Energie für Erregung der Lichtemission durch Stoß. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 42—51, 1916.
105. J. Stark, Das neutrale Atom und das positive Atomion als Träger des Banden- und des Serienspektrums des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **49**, 179—200, 1916.
106. J. Stark, Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission in Spektralserien. Ann. d. Phys. **49**, 731—768, 1916.
107. J. Stark, Der Träger der Haupt- und Nebenserien der Alkalien, alkalischen Erden und des Heliums. Ann. d. Phys. **51**, 220—236, 1916.
108. J. Stark, Ermittlung des Spektrums eines einwertigen mehratomigen Molekülions, insbesondere des H_2+-Ions. Ann. d. Phys. **52**, 221—254, 1917.
109. J. Stark, Emission eines kontinuierlichen Spektrums bei Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion. Ann. d. Phys. **52**, 255—275, 1917.
110. J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Das Spektrum des einwertigen und das Spektrum des zweiwertigen Heliumatomions in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **40**, 499—541, 1913.
111. J. Stark u. W. Hermann, Spektrum des Lichtes der Kanalstrahlen in Stickstoff und Wasserstoff. Phys. Ztschr. **7**, 92—97, 1905.
112. J. Stark, W. Hermann u. S. Kinoshita, Der Doppler-Effekt im Spektrum des Quecksilbers. Ann. d. Phys. **21**, 462—469, 1906.
113. J. Stark u. H. Kirschbaum, Zerstreuung und bewegte Intensität der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **14**, 433—439, 1913.
114. J. Stark u. R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Schwefels, Chlors, Jods und Stickstoffs in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **45**, 29—74, 1914.
115. J. Stark u. H. Lunelund, Polarisation der Lichtemission der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **46**, 68—84, 1915.
116. J. Stark u. K. Siegl, Die Kanalstrahlen in Kalium- und Natriumdampf. Ann. d. Phys. **21**, 457—461, 1906.
117. J. Stark u. W. Steubing, Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **26**, 918—926, 1908; Berl. Ber. **28**, 578—584, 1908.
118. J. Stark u. W. Steubing, Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen mit Hilfe großer Dispersion. Ann. d. Phys. **28**, 974—998, 1909.
119. J. Stark u. G. Wendt, Über verschiedene Bandenspektra des Quecksilbers. Phys. Ztschr. **14**, 562—568, 1913.

120. J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **14**, 770—779, 1913.

121. J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum u. R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums und Quecksilbers in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **42**, 241—302, 1913.

122a. W. Steubing, Fluoreszenz und Bandenspektra des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. **33**, 553—584, 1910.

122b. W. Steubing, Über den Einfluß verschiedener Gase, variierter Strom- und Gasdruckbedingungen und das Auftreten des ersten ultravioletten Sauerstoffbandenspektrums. Ann. d. Phys. **39**, 1408—1430, 1912.

123. B. Strasser, Über den Einfluß von Verunreinigungen auf den Doppler-Effekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Phys. Ztschr. **10**, 404—405, 1909.

124. B. Strasser, Beobachtungen am Doppler-Effekt bei Wasserstoffkanalstrahlen. Ann. d. Phys. **31**, 890—918, 1910.

125. B. Strasser, Beitrag zur Kenntnis des Kanalstrahlenspektrums. Ann. d. Phys. **32**, 1107—1110, 1910.

126. B. Strasser u. M. Wien, Anwendung der Teleobjektivmethode auf den Dopplereffekt von Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 744—746, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 537—542, 1906.

127. J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, 2nd ed., 643, 1906.

128. J. Trowbridge, The Doppler effect in positive rays. Am. Journ. Sc. **27**, 245—249, 1909; Phil. Mag. **17**, 520—524, 1909.

129. L. Vegard, Über die Lichterzeugung in Glimmlicht und Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **39**, 111—169, 1912.

130. L. Vegard, Zur Frage der Lichterzeugung durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **40**, 711—734, 1913.

131. L. Vegard, Lichterzeugung durch Kanalstrahlen von Stickstoff und Sauerstoff. Ann. d. Phys. **41**, 625—642, 1913.

132. E. Wagner, Änderungen des Dopplereffekts von Wasserstoffkanalstrahlen längs ihrer Flugbahn. Phys. Ztschr. **13**, 257—259, 1912.

133. E. Wagner, Über die Reflexion von Wasserstoffkanalstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 209—229, 1913.

134. E. Wagner u. J. Kutschewski, Über „Feldkanalstrahlen". Ann. d. Phys. **42**, 665—672, 1913.

135. E. Warburg, Über eine Methode, Natriummetall in Geißlersche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **40**, 1—17, 1890.

136. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Über Entladungserscheinungen in verdünnten Metalldämpfen. Wied. Ann. **57**, 454—458, 1896.

137. W. Wien, Die Dämpfung der Schwingungsenergie der Ionen durch Strahlung. Ann. d. Phys. **23**, 428, 1907.

138. W. Wien, Über positive Strahlen. Münch. Ber. **38**, 55—65, 1908; Ann. d. Phys. **27**, 1025—1042, 1908.

139. W. Wien, Über positive Strahlen. Phys. Ztschr. **9**, 765—767, 1908; Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 705—709, 1908.
140. W. Wien, Über die Frage, ob die Kanalstrahlen bei der Lichterregung Bewegungsenergie übertragen. Ann. d. Phys. **43**, 955—964, 1914.
141. H. Wilsar, Über den Ursprung der Träger der bewegten und der ruhenden Intensität der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **12**, 1091—1094, 1911.
142a. H. Wilsar, Beobachtungen am Dopplereffekt der Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **39**, 1251—1312, 1912.
142b. H. Wilsar, Zur Frage über den Dopplereffekt der Serienlinien des Sauerstoffs (Antwort an Herrn Stark). Phys. Ztschr. **14**, 308—310. 1913.
143. A. Wüllner, Über die Spektra einiger Gase in Geißlerschen Röhren Pogg. Ann. **144**, 481—525, 1871; **147**, 321—353, 1872.
144. A. Wüllner, Über allmähliche Überführung des Bandenspektrums des Stickstoffs in ein Linienspektrum. Wied. Ann. **8**, 590—623, 1879.
145. A. Wüllner, Über den Einfluß der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spektrums. Wied. Ann. **34**, 647 bis 661, 1888.
146. A. Wüllner, Über den allmählichen Übergang der Gasspektra in ihre verschiedenen Formen. Wied. Ann. **38**, 619—640, 1889.

II. Verfahren zur Ermittlung der Träger von Spektren.

1. Aufgabe, geschichtlicher Rückblick.

J. Plücker und S. W. Hittorf (53) haben im Jahre 1865 die Erscheinung entdeckt, daß ein gasförmiges Element unter verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Spektren emittieren kann. Die Deutung dieser Erscheinung beschäftigte zunächst lebhaft die Physiker; es wurden hauptsächlich drei Erklärungen vorgeschlagen. Die eine machte sich die Aufgabe leicht, indem sie behauptete, ein Element besitze nur ein Spektrum, ein zweites Spektrum, das unter Umständen beobachtet werde, sei einer Verunreinigung, etwa einer Verbindung des Elementes mit einem anderen zuzuschreiben; wie lange sich diese Auffassung behauptete, geht daraus hervor, daß noch im Jahre 1906 A. Dufour (7) in einer eingehenden Untersuchung den Nachweis führen zu müssen glaubte, daß das Serienspektrum des Wasserstoffs ebenso wie sein Bandenspektrum dem elementaren Wasserstoff und nicht etwa dem Wasserdampf eigen sei. Eine zweite Gruppe von Physikern vertrat die Meinung, daß die verschiedenen Spektren eines Elementes denselben Träger haben und daß lediglich ihr Intensitätsverhältnis mit den Versuchsbedingungen sich ändere; der Hauptvertreter dieser Richtung war

A. Wüllner (143, 144, 145, 146). Eine dritte Gruppe endlich war der Ansicht, daß verschiedene Spektren eines Elementes auch verschiedene Träger haben, daß etwa das Bandenspektrum des Stickstoffs oder Wasserstoffs dem zweiatomigen Molekül, das Linienspektrum, das intensiv bei großer Stromdichte (Temperatur) erscheint, dem einzelnen Atom eigen sei. Ein besonders weitgehender Vertreter dieser Gruppe war J. N. Lockyer (43, 44, 45), der sogar annahm, daß die Atome eines Elementes in Subatome dissoziiert werden können und daß verschiedenen Dissoziationsstufen verschiedene Spektren eigentümlich seien.

Nachdem in diesen Richtungen die Frage der mehrfachen Spektren mehrere Jahre lang diskutiert worden war, erlahmte das Interesse an ihr. Einerseits war es nämlich nicht möglich, zwischen den verschiedenen Ansichten experimentell überzeugend zu entscheiden; die Vorgänge in elektrisch durchströmten Gasen, welche verschiedene Spektren zur Emission bringen, waren noch völlig ungeklärt; Ionisierung, Kathoden- und Kanalstrahlen waren noch unerforscht. Andererseits leitete die schnelle Vervollkommnung der spektralanalytischen Technik die Forschung auf das Geleis der Wellenlängenmessung in den auf irgendeine Weise erzeugten Spektren, vor allem in den Bogen- und Funkenspektren, und hieran schloß sich das Suchen nach numerischen Beziehungen zwischen den Wellenlängen der Linien eines Spektrums; die Zusammenfassung von Linien zu Serien, wie sie am erfolgreichsten J. R. Rydberg gelehrt hat, wurde bis in die Gegenwart der Leitgedanke zahlreicher spektralanalytischer Arbeiten.

Die Zeit der Wiederaufnahme der Frage nach den Trägern der Spektren der chemischen Elemente war zu Anfang dieses Jahrhunderts gekommen, als die Vorgänge in den elektrischen Strömungen in Gasen ziemlich weitgehend aufgeklärt waren. Es war darum in der Ordnung, daß ich am Ende meines Buches „Die Elektrizität in Gasen“ (J. A. Barth, Leipzig 1902) (64) die Frage nach den Trägern der Spektren neu aufwarf und insonderheit nach den Spektren der positiven Atomionen fragte. Und ich wagte schon damals die Hypothese, daß die Träger der Linien- oder Serienspektren die positiven Atomionen seien. Die Beantwortung der Frage verlangte vor allem neue sachgemäß ausgeführte experimentelle Untersuchungen. So stellte ich unter den neuen Gesichtspunkten Beobachtungen (65) über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Leuchten des Dampfstrahles aus dem Quecksilberlichtbogen an, wies nach, daß die schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht in Quecksilberdampf ein anderes Spektrum (66), dasjenige höherwertiger positiver Atomionen, als die langsamen Strahlen

in der positiven Säule zur Emission bringen, und im Jahre 1905 fand ich in Verfolg meiner Hypothese die Erscheinung auf, daß Serienlinien des Wasserstoffs abweichend von den Bandenlinien in den Kanalstrahlen den Doppler-Effekt (67) zeigen, also je nach der Stellung der Sehlinie zur Achse der Kanalstrahlen gegen ihre Lage bei Erregung in der positiven Säule verschoben erscheinen. Diese neue Erscheinung durfte bei dem damaligen Stand der Kanalstrahlenforschung mit Recht dahin gedeutet werden, daß die positiven Atomionen die Träger der Serienspektren seien. Trotzdem ihre Auffindung geeignet erschien, der Frage nach den Trägern der Spektren erneut allgemeines Interesse zuzuwenden, und obwohl auch P. Lenard[1]) (40) auf Grund interessanter Beobachtungen am Lichtbogen ungefähr zu derselben Zeit wie ich unabhängig von mir jene Frage aufwarf und zum Teil in bestimmter Weise beantwortete, blieb das Interesse an ihr nur auf wenige Forscher beschränkt; wenigstens wurde sie in dem vergangenen Jahrzehnt nur von wenigen experimentell bearbeitet. Und es ist gewiß bezeichnend, daß sich die heute noch moderne Bohrsche Theorie der Emission der Wasserstoffserie um die Ergebnisse der experimentellen Forschung über die Träger der Spektren gar nicht kümmert, sondern ohne Rücksicht auf die Erfahrung die Annahme macht, daß der Träger der Wasserstoffserie das neutrale H-Atom sei, bestehend aus einem positiven Kern und einem einzigen sich anlagernden Elektron.

Bei diesem Stand der Dinge liegt es vielleicht im Interesse einer natürlichen Entwicklung der physikalischen Forschung, wenn einmal die im letzten Jahrzehnt erzielten Fortschritte in der experimentellen Erforschung der Träger der Spektren übersichlich zusammengestellt werden, zumal sie zur Zeit bereits soweit gediehen ist, daß die Frage nach den Trägern der Spektren in den Hauptpunkten endgültig beantwortet erscheint. Durch eine solche Übersicht mag die Anregung ge-

---

1) P. Lenard hat zunächst aus seinen 1902 veröffentlichten Beobachtungen (39) über die elektrische Ionenwanderung in der Bunsenflamme geschlossen, daß die Träger der Hauptserien der Alkalien neutrale Atome seien. Aus der von ihm entdeckten 1903 und 1905 beschriebenen konzentrisch geschichteten Emission der Serien der Alkalien im Lichtbogen (40, 41) folgerte er, daß die erste Nebenserie vom einwertigen, die zweite vom zweiwertigen, die dritte Nebenserie vom dreiwertigen positiven Atomion emittiert werde. „Jedenfalls werden die I., II., III. Nebenserie in Räumen emittiert, die sukzessive höhere und höhere Temperatur haben, und die höhere Temperatur begünstigt das Entweichen mehrerer Elektronen.“ In einer späteren Arbeit (42) äußert sich Lenard erneut zur Frage nach den Trägern der Alkaliserien.

geben werden, diesen Zweig der Spektralanalyse systematischer, eingehender und überzeugender, als es bis jetzt geschehen ist, auszubauen und etwaige Lücken auszufüllen. Ist eine erschöpfende und zuverlässige Beantwortung der Frage nach den Trägern der Spektren schon an sich eine grundlegende Aufgabe der Spektralanalyse, so gewinnt sie eine erhöhte Wichtigkeit durch ihre Bedeutung für die Erforschung der Atomstruktur; als eine vielsagende Äußerung derselben dürfen wir ja die Frequenzen der in sie eingebauten Schwingungszentren betrachten und aus der Art der Änderung dieser Frequenzen beim Übergang vom neutralen Atom zum positiven Atom oder mehratomigen Molekül können wir vielleicht einen Schluß auf die Atomstruktur ziehen. Auch die Astrophysik ist an der Frage nach den Trägern der Spektren interessiert; denn die Beantwortung dieser Frage erfordert ein sorgfältiges Eingehen auf die Bedingungen, unter denen gewisse Spektren zur Emission kommen. Hiervon kann der Astrophysiker eine ihm wertvolle Anwendung zu einem Schluß aus den Spektren von Himmelskörpern auf die Vorgänge am Ort ihrer Emission machen.

Der Fortschritt der Forschung rechtfertigt es, die Aufgabe der Ermittlung der Träger von Spektren heute in anderer Weise als früher zu stellen. Durch die Entdeckung der mehrfachen Spektren wurden nämlich mehr durch zufällige Beobachtungen gewisse Spektren gegeben und es wurde nun der zu ihnen gehörige Träger gesucht. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse ist es angemessen, durch eine sachgemäße Wahl der Versuchsbedingungen bestimmte Träger zu geben und dann nach ihren Spektren zu suchen. Durch die neue Art der Fragestellung wird ohne weiteres die Notwendigkeit erwiesen, die Vorgänge bei der Emission eines Spektrums eingehend aufzuklären und die Versuchsbedingungen für das angestrebte Ziel möglichst günstig zu wählen.

Der Erfolg der Suche nach dem Spektrum eines gegebenen Trägers hängt freilich von seiner Lage ab. Allein der Wellenlängenbereich von Rot bis zum Beginn des Schumannschen Ultraviolett ($\lambda\,180\,\mu\mu$) ist für unsere gegenwärtigen Hilfsmittel leicht zugänglich; auf ihn haben sich darum fast alle bisherigen Untersuchungen über die Träger von Spektren beschränkt. Liegt das Spektrum eines Trägers im Ultrarot oder jenseits $\lambda\,180\,\mu\mu$, so muß es bei jener Beschränkung unbekannt bleiben. Finden wir also für einen unter gewissen Versuchsbedingungen gegebenen Träger in jenem Wellenlängenbereich keine Linien, so dürfen wir ihm noch nicht ein besonderes Spektrum absprechen, sondern müssen mit der Möglichkeit rechnen, daß es im Ultrarot oder

im äußersten Ultraviolett liegt. Andererseits dürfen wir die Linien, die wir für einen Träger zwischen λ 700 und 180 $\mu\mu$ auffinden, nicht ohne weiteres für das vollständige Spektrum des Trägers nehmen, sondern müssen es für möglich halten, daß er auch im Ultrarot oder im äußersten Ultraviolett Frequenzen besitzt. Den vollen Umfang der in dieser Hinsicht zu lösenden Aufgabe läßt die Erinnerung an die Röntgenspektren der chemischen Elemente erkennen. Diese liegen ja im äußersten Ultraviolett, von dem Schumannschen Ultraviolett durch eine breite, noch gänzlich unerforschte Lücke getrennt; auch für sie ist einmal die Frage nach ihrem Träger zu beantworten. Sie mögen ja in der Tat, wie es stillschweigend allgemein angenommen zu werden scheint, die neutralen Atome als Träger haben. Immerhin ist aber mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sie von positiven Atomionen besonderer Art, etwa unmittelbar nach der Abtrennung gewisser Elektronen im Atominnern emittiert werden; auch ist zu prüfen, ob das Röntgenspektrum eines Atoms durch die Änderung des elektrischen Zustandes seiner Oberfläche, also durch die Bindungsänderung oder durch die Abtrennung seiner Valenzelektronen in merklichem Betrag geändert wird.

Wenn sich auch der vorliegende Bericht entsprechend dem Stand der Forschung in der Hauptsache auf den Wellenlängenbereich von Rot bis zum Schumannschen Ultraviolett beschränkt, so lassen uns doch die obigen Überlegungen erkennen, wie wenig entwickelt die Spektralanalyse in der Richtung auf die vollständige Kenntnis der Spektren der möglichen Träger eines Elementes ist. Und selbst innerhalb jenes beschränkten Wellenlängenbereiches steht sie erst im Anfang der gekennzeichneten Entwicklung; auch hier sind die zu überwindenden Schwierigkeiten groß und die einzelne Methode zur Ermittlung der Spektren von bestimmten Trägern gibt in zahlreichen Fällen nicht eine eindeutige Antwort; es kann öfter nur durch den Zusammenhalt der Ergebnisse mehrerer Methoden und durch Ausscheidung von erkannten Spektren anderer Träger dasjenige eines untersuchten Trägers mit einiger Sicherheit ermittelt werden.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, an die vorausgehenden Hinweise auf die Schwierigkeiten der gestellten Aufgabe eine Rechtfertigung des allgemeinen wissenschaftlichen Verfahrens anzuschließen, das ich bei meinen hierher gehörigen Untersuchungen einhielt und das ich auch in dem vorliegenden Bericht beibehalten habe. In ihm werden nämlich den Beobachtungen qualitative theoretische Überlegungen vorausgeschickt, nach ihren Fingerzeigen werden die Versuchsbedingungen gewählt, ver-

wickelte Erscheinungen von störendem Beiwerk gesäubert und Versuchsergebnisse für die Besprechung ausgewählt. Diese Verwebung von theoretischen Erwägungen und hypothetischen Vermutungen mit den experimentellen Untersuchungen mag manchem Leser unsympathisch sein. Die theoretischen Betrachtungen mag sowohl ein Theoretiker ablehnen, der das Ideal in strengen mathematischen Formulierungen sucht, wie der Meßphysiker, welcher neuartigen Hypothesen abhold ist und in der genauen Messung die Hauptaufgabe seiner Wissenschaft erblickt. Unter anderen Voraussetzungen mögen beide von ihrem Standpunkt aus recht haben. In dem vorliegenden Falle bei dem gegenwärtigen Stand der spektralanalytischen Forschung haben sie aber beide unrecht. Die Aufgabe, die Träger der Spektren der chemischen Elemente zu ermitteln, kann zur Zeit weder mit Hilfe einer ausgearbeiteten mathematisch formulierten Theorie über Dinge, die ja erst durch die Erfahrung bekannt werden sollen, noch durch genaue Messungen an Vorgängen gelöst werden, welche erst qualitativ zergliedert werden sollen. Jahrzehnte hindurch haben beide Arbeitsweisen in der Spektralanalyse sich betätigen können und sie haben zwar viele Abhandlungen und Messungen in der Literatur gehäuft, aber man kann nicht behaupten, daß sie die gestellte Aufgabe ihrer Lösung auch nur einen Schritt näher gebracht haben. Sie haben eben zu früh in die Lösung eingegriffen. Diese ließ sich nur durch das Zusammenarbeiten von theoretischer Überlegung und experimentellen Versuchen zum Zweck der Zergliederung der Vorgänge der Lichtemission und ihrer zunächst mehr qualitativen Beschreibung anbahnen. Nach dem Durchgang durch diesen Forschungsabschnitt werden die strenge Theorie und die genaue Messung an der Reihe sein und die Forschung vervollkommnen können. Sie werden dann auch weniger Fehlgriffe machen, als in jenem vorbereitenden Forschungsabschnitt vorkamen. Es lag ja in der Natur der Sache, daß die theoretischen Überlegungen, welche Versuche über die Träger von Spektren einleiteten, und die Deutungen der ersten Versuchsergebnisse nicht immer sofort das Richtige trafen. Aber da ihr Ziel die Erfahrung war, so konnten theoretische Fehlgriffe nicht lange sich halten, ließen sich vielmehr nach kurzer Zeit auf Grund der experimentellen Prüfung verbessern. So stehe ich nicht an, zu bekennen, daß mir im Laufe der zwölf Jahre, über welche sich nunmehr meine Untersuchungen über die Träger von Spektren ausdehnen, mehrere theoretische Irrtümer untergelaufen sind. Aber ich darf wohl behaupten, daß der Leitgedanke meiner Arbeiten richtig war und daß ich dem angestrebten Ziele nahegekommen bin. Die begangenen Fehler auszuscheiden

und den heute erreichten Stand der Forschung darzustellen, ist die Aufgabe des vorliegenden Berichts.

2. Mögliche Träger der Spektren eines Elementes.

Die Forschung über die Elektrizität in Gasen, insbesondere über die Kathoden- und Kanalstrahlen hat wichtige Aufschlüsse über die elektrischen Zustände chemischer Atome geliefert. Wie sich ergeben hat, kann von dem Atom aller chemischen Elemente mindestens ein Elektron abgetrennt werden; das zurückbleibende positiv geladene Atom (Atomion) vermag, ohne zu zerfallen, als ein Gleichgewichtsgebilde längere Zeit für sich, z. B. als positives Kanalstrahlenteilchen, zu existieren. An dem neutralen Atom kommen somit negative Elektronen vor und, wie alle bis jetzt gezogenen Folgerungen und Prüfungen ergeben haben, spielen die oberflächlichen Elektronen der chemischen Atome in ihrer Verbindung [1]) zu chemischen Molekülen die beherrschende Rolle.

Wir dürfen es somit als ein Ergebnis der Erfahrung betrachten, daß das Atom eines chemischen Elementes hinsichtlich seiner Zusammensetzung aus elektrischen Quanten in verschiedenen Gleichgewichtszuständen der Anordnung seiner Teile vorkommen kann. Ein derartiger elektrischer Gleichgewichtszustand ist das einzelne neutrale Atom; ein weiterer das einwertige positive Atomion, das aus dem neutralen Atom durch Abtrennung eines Elektrons entstanden ist, oder ein mehrwertiges positives Atomion, das bei zahlreichen Elementen aus dem neutralen Atom durch Verlust mehrerer Elektronen hervorgehen kann. Eine dritte Art von elektrischem Gleichgewichtszustand liegt dann vor, wenn ein Atom eines Elementes mit einem Atom oder mehreren desselben Elementes oder eines anderen durch oberflächliche Valenzelektronen zu einem chemischen Molekül verbunden ist; insofern in dem vorliegenden Bericht nur die Spektren chemisch elementarer Körper behandelt werden sollen, kommt hier nur die Verbindung eines Atoms mit gleichartigen Atomen in Betracht. Wir haben somit den verbundenen Atomen in einem zwei- oder mehratomigen Molekül, z.B. im H_2-, O_2-, oder O_3-Molekül, einen anderen elektrischen Gleichgewichtszustand zuzuschreiben als im einatomigen Molekül. Endlich können, wie die elektromagnetische Ana-

1) J. Stark, Die Elektrizität im chemischen Atom. S. Hirzel, Leipzig 1915.

lyse der Kanalstrahlen gelehrt hat, auch einwertige positive Molekülionen, die durch Verlust von je einem Elektron entstanden sind, für sich in einem Gleichgewichtszustand existieren, so das H_2+- und O_2+-Molekülion.

Die Atome eines gasförmigen Elements können demnach folgende Gleichgewichtszustände annehmen: neutrales unverbundenes Atom, einwertiges positives Atomion, unter Umständen mehrwertiges Atomion, in gewissen Fällen neutrales mehratomiges Molekül und positives mehratomiges Molekülion. Wie nun zu erwarten ist und wie die Erfahrung bestätigt, besitzen die Zentren von Lichtschwingungen (Elektronen) in diesen Gleichgewichtszuständen scharfe Frequenzen, also für jeden Gleichgewichtszustand ein charakteristisches Spektrum. Die aufgezählten Gleichgewichtszustände der Atome eines chemischen Elements sind somit mögliche Träger von Spektren. Und wir dürfen bei jedem Element mindestens zwei verschiedene Spektren erwarten, nämlich dasjenige seines neutralen Atoms und dasjenige seines einwertigen positiven Atomions. Bildet ein Element im gasförmigen Zustand mehratomige Moleküle, so wächst die Zahl seiner verschiedenen Spektren um dasjenige des neutralen Moleküls und dasjenige seines positiven einwertigen positiven Molekülions. So wird Wasserstoff für sein H-Atom, H_2-Molekül, H+-Atomion und H_2+-Molekülion je ein besonderes Spektrum, also mindestens vier verschiedene Spektren besitzen. Noch größer wird die Zahl der möglichen Träger und Spektren, wenn die Atome eines Elements, wie es bei den meisten zutrifft, mehrfach ionisiert werden, es kommen dann zu den genannten Spektren noch diejenigen seiner mehrwertigen positiven Atomionen, so ist bei Stickstoff für sein N-Atom, N_2-Molekül, N+-Atomion, N_2+-Molekülion, N_2++-Atomion und N+++-Atomion, vielleicht auch für sein N_2++-Molekülion und für ein etwaiges N_3-Molekül je ein besonderes Spektrum zu erwarten.

Der Begriff des positiven Atom- oder Molekülions ist zunächst für die Erscheinungen der elektrischen Leitung und der Kanalstrahlung gebildet worden. Es wird darunter ein positiv geladenes Massenteilchen verstanden, das unter dem Antrieb der elektrischen Kraft in einer Strömung wandern oder als positiver Strahl durch ein elektrisches und ein magnetisches Feld abgelenkt werden kann. In diesem ursprünglichen begrenzten Sinn ist der Begriff des positiven Atomions von mir und anderen auch in die Spektralanalyse übertragen worden und, wenn ich positive Atomionen als Träger von Spektren bezeichnete, so meinte ich damit positive Atomionen in jenem begrenzten Sinne oder, wie man sie bezeichnen kann, „elektrisch freie" positive Atomionen. Auf Grund

meiner Erfahrungen über den Effekt[1]) eines elektrischen Feldes auf Spektrallinien habe ich indes unlängst (107) erkannt, daß in der Spektralanalyse der Begriff des positiven Atom- und Molekülions weiter zu fassen ist. Wie nämlich jene Erfahrungen ergeben haben, ist die Frequenzänderung verschiedener Spektrallinien durch das elektrische Feld im allgemeinen verschieden groß und für viele Spektrallinien erst in sehr starken elektrischen Feldern merklich. Statt in einem endlichen elektrischen Feld kann nun ein positives Ion in dem elementaren elektrischen Feld von Seite eines benachbarten Elektrons sich befinden und es ist offenbar folgender Fall möglich: einerseits ist die Koppelung zwischen Ion und Elektron durch die wechselseitige elektrische Kraft so stark, daß das Ion nicht mehr elektrisch frei ist, also nicht mehr als positiver Strahl elektromagnetisch abgelenkt werden kann, andererseits ist die Wirkung des elektrischen Feldes von Seite des angekoppelten Elektrons auf die Schwingungszentren im positiven Ion noch nicht so groß, daß ihre Frequenzen gegen ihre Werte im elektrisch freien Ion sich bereits merklich geändert haben. In spektralanalytischer Hinsicht verhält sich dann ein solches Ion noch wie ein elektrisch freies, während es bereits elektrisch unfrei geworden ist. Zur Kennzeichnung dieses Verhältnisses habe ich den Ausdruck „optisch frei“ vorgeschlagen und verstehe unter einem optisch freien Ion ein Atom- oder Molekülion, das dieselbe betrachtete Frequenz wie im elektrisch freien Zustand besitzt, mag es elektrisch frei oder unfrei sein.

Wenn also hier und anderwärts in der Spektralanalyse positive Atom- oder Molekülionen als Träger von Spektren oder Spektrallinien bezeichnet werden, so sind damit optisch freie, nicht allein elektrisch freie positive Ionen gemeint. Und es ist am Platze, gleich hier auf folgende Möglichkeit hinzuweisen. Die Spektrallinien eines und desselben Trägers können für eine Frequenzänderung durch ein elektrisches Feld verschieden empfindlich sein, wie dies z. B. in dem Bandenspektrum des Wasserstoffs und in den Serienspektren von Helium und Lithium nachgewiesen ist; in diesen kommen Linien vor, welche noch keine merkliche Frequenzänderung zeigen, wenn diese bei anderen schon sehr groß ist. Demnach kann ein Atom- oder Molekülion für gewisse seiner Frequenzen noch optisch frei sein, in ihnen also zu emittieren und absorbieren vermögen, während es für andere bereits zu existieren aufgehört hat, sie also nicht mehr scharf emittieren oder ab-

1) Vgl. J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. S. Hirzel, Leipzig 1914.

sorbieren kann. Diese Möglichkeit werden wir weiter unten tatsächlich in einer Reihe von Fällen verwirklicht finden.

Die vorstehende Überlegung läßt sich zwanglos bis zu folgendem Grenzfall weiterführen. Es ist denkbar, daß gewisse Frequenzen eines Atomions gegenüber einem endlichen elektrischen Feld so wenig empfindlich sind, daß sie sich auch bei der bis zum Zustand des neutralen Atoms vorgeschrittenen Anlagerung eines Elektrons an das Ion nicht merklich geändert haben. Derartige Frequenzen sind dann dem positiven Atomion und dem neutralen Atom gemeinsam, sie sind unempfindlich gegen eine Änderung des oberflächlichen elektrischen Zustandes des Atoms. Ob dieser denkbare Fall, etwa für gewisse Schwingungszentren im Atominnern, verwirklicht ist, ob er z. B. bei den Röntgenspektren vorliegt, läßt sich bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung nicht sagen. Man wird ihn immerhin im Auge behalten müssen.

Eine weitere Folgerung betrifft das Spektrum eines Atoms in dem Übergangszustand zwischen dem optisch freien positiven Atomion und dem neutralen Atom mit je scharfen Frequenzen. Wenn also die Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion soweit gediehen ist, daß dieses nicht mehr sein Spektrum zu entwickeln vermag, wenn andererseits das Elektron von seiner Gleichgewichtslage im neutralen Atom noch so weit entfernt ist, daß noch keine Schwingungen in dessen Spektrum möglich sind, in was für Frequenzen schwingen dann die Zentren eines solchen sich umwandelnden Quantenpaares aus einem positiven Ion und einem sich anlagernden Elektron? Man kann vermuten, daß sie zu einem kontinuierlichen Spektralabschnitt sich aneinanderreihen, da die Zentren des Quantenpaares nicht dauernd um Gleichgewichtslagen schwingen, sondern eine kontinuierliche Reihe von Zuständen durchlaufen. Für ein solches kontinuierliches Spektrum eines Quantenpaares ist dann eine merkliche Intensität zu erwarten, wenn die Dauer der Umwandlung vom Atomion zum neutralen Atom mit je scharfen Frequenzen nicht klein ist im Verhältnis zur Periode der Schwingungszentren. Dies ist mindestens für sichtbares Licht (106) wahrscheinlich; dessen Periode ist ja kleiner als $3 \cdot 10^{-15}$ sec und die Abklingzeit selbst von scharfen Spektrallinien ist kleiner als 10^{-7} sec. Es ist wahrscheinlich, daß wenigstens bei zahlreichen Elementen die Zeitdauer der Umwandlung vom optisch freien positiven Atomion zum neutralen Atom erheblich größer ist. Wir dürfen somit erwarten, daß das Quantenpaar aus dem positiven Atomion eines chemischen Elements der Träger eines kontinuierlichen Spektrums von charakteristischer Intensitätsverteilung ist.

Was hier von dem sich umwandelnden Quantenpaar aus dem positiven Atomion gesagt worden ist, gilt ohne weiteres auch für das Quantenpaar, das in der Umwandlung aus einem mehratomigen Molekülion in das neutrale Molekül begriffen ist. Bildet also ein Gas sowohl positive Atom- wie Molekülionen, so dürfen wir erwarten, daß es unter geeigneten Umständen zwei kontinuierliche Spektren von charakteristischen Intensitätsverteilungen zur Emission bringt, z. B. Wasserstoff bei der Umwandlung $H^+ \rightleftarrows H$ und bei der Umwandlung $H_2^+ \leftrightarrows H_2$.

Nachdem im Vorstehenden auf Grund der Erfahrungen über Ionisierung und Kanalstrahlen dargelegt ist, welche Träger von besonderen Spektren bei einem chemischen Element möglich sind, ist noch eine Bemerkung über die möglichen Schwingungszustände eines und desselben Trägers am Platze. Die Annahme liegt ja nahe und wurde bis jetzt stillschweigend fast allgemein gemacht, daß ein Spektrumträger gleichzeitig in allen seinen ihm eigentümlichen Frequenzen Licht emittieren und absorbieren könne. Diese Auffassung mag zutreffend sein, wahrscheinlich aber ist sie zu eng. Denn allem Anschein nach sind in einem elementaren Spektrumträger (Atom, Aomion, Molekül, Molekülion) mehrere schwingungsfähige Teile (Zentren), nämlich Elektronen und positive Quanten, vorhanden; diese sind miteinander durch Kräfte gekoppelt und vermögen in Schwingungen oder in zyklischen Bewegungen um Gleichgewichtslagen sich relativ zueinander verschieben. Es ist nun möglich, daß gewisse Frequenzen eines solchen Spektrumträgers erst durch gewisse relative Lagen seiner Schwingungszentren bedingt werden, so daß erst dann in ihnen Licht emittiert oder absorbiert werden kann, wenn im Ablauf der Schwingungen in einem elementaren Träger jene relativen Lagen erreicht sind. In diesem Sinne mag ein Spektrumträger in verschiedenen Schwingungszuständen mit verschiedenen Frequenzen vorkommen; ist dies der Fall, dann sind die Zahlen der Träger verschiedener Frequenzen eines und desselben Spektrums in einem Volumenelement nicht für jeden Moment immer gleich, sondern können in gewissen Fällen verschieden groß sein. Dafür, daß derartige Möglichkeiten verwirklicht sind, spricht die von mir aufgefundene Erscheinung (106), daß die aufeinanderfolgenden Glieder einer Serie verschieden schnell abklingen. Freilich ist unsere Erfahrung in dieser Hinsicht noch gänzlich unentwickelt und es soll dieser Punkt im Laufe des vorliegenden Berichtes auch nicht eingehend behandelt werden; immerhin verlangt die Vorsicht, bei den vorstehenden allgemeinen Erwägungen auch jene Möglichkeit zu erwähnen und sie bei der Deutung von Beobachtungen im Auge zu behalten.

Endlich ist noch auf eine Beschränkung der gestellten Aufgabe hinzuweisen. Es wurden bis jetzt in der Hauptsache stillschweigend nur solche Spektrumträger eines Elementes betrachtet, welche es im gasförmigen Zustand außer Verbindung mit anderen Elementen zu bilden vermag. Nun kommen ja die Atome eines Elementes noch im flüssigen und kristallinen Zustand, ferner in chemischer Verbindung mit Atomen anderer Elemente vor. Zum mindesten ist der elektrische Oberflächenzustand der Atome eines Elementes hierbei von Fall zu Fall verschieden und dementsprechend müssen auch ihre Spektren von Zustand zu Zustand mehr oder minder weitgehend wechseln. Freilich mag außerdem besonders bei höherer Temperatur und für den flüssigen Zustand noch mehr als für den kristallinen in einem Aggregat von Atomen der Bindungszustand von Atom zu Atom etwas variieren, und so mag das Aggregat nicht ein Spektrum scharfer Frequenzen für eine bestimmte Atomart aufweisen. Immerhin mag es Fälle geben und vor allem für den kristallinen Zustand bei tiefer Temperatur mag es zutreffen, daß auch ein Aggregat von Atomen ein Spektrum scharfer Frequenzen (Linienspektrum) liefert; Kristalle und Lösungen der Verbindungen gewisser seltener Erden und einige Uranverbindungen bei tiefer Temperatur liefern ein Beispiel hierfür. So wird einmal die Frage nach den Trägern von Spektren oder umgekehrt nach den Spektren bestimmter Träger auch auf den flüssigen und kristallinen, ferner auf chemische Verbindungen ausgedehnt werden müssen. Zur Zeit müssen wir uns freilich bei der Beantwortung dieser Frage auf den gasförmigen Zustand beschränken, sie bietet hier schon sehr viele Schwierigkeiten und beansprucht viel Raum und Zeit, auch wenn wir, wie es im folgenden geschieht, von den Verbindungen eines Elementes mit anderen absehen und nur die Spektren behandeln, welche seine Atome für sich allein entwickeln können.

3. Ermittlung der Spektren der neutralen Atome und Moleküle aus der Absorption.

Wie bereits oben festgestellt wurde, ist bei dem heutigen Stand der Forschung die Frage nach den Trägern von Spektren nicht mehr in der Weise zu stellen, daß zu zufällig gefundenen Spektren die zugehörigen Träger zu suchen sind; vielmehr ist die Frage umzudrehen, indem durch zweckmäßig gewählte Versuchsbedingungen bestimmte Träger gegeben werden und dann nach ihren Spektren gesucht wird. Da ein Element im allgemeinen verschiedene Spektrumträger bilden kann,

so ist damit zu rechnen und der Fall tritt in der Tat sehr häufig ein, daß unter bestimmten Versuchsbedingungen gleichzeitig mehrere Spektrumträger desselben Elementes auftreten. Es muß darum bei jedem Element versucht werden, zunächst wenigstens für einen Spektrumträger die Bedingungen so zu wählen, daß entweder nur die eine Art von Spektrumträger in dem untersuchten Gas vorkommt oder daß die Linien nur eines Spektrumträgers ein bestimmtes nur bei diesem mögliches Verhalten, z. B. den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt, zeigen. Sind dann so zunächst für einen oder zwei Träger die zugehörigen Spektren ermittelt, dann können Versuchsbedingungen zugelassen werden, in denen neben diesen Trägern ein weiterer Träger auftritt. Das neben den bereits zugeordneten Spektren auftretende neue Spektrum ist dann dem weiteren Träger zuzueignen.

Der Fall, daß in dem untersuchten Gas nur eine Art von Spektrumträger vorkommt, liegt bei zahlreichen Elementen dann vor, wenn unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Ionisierung des Gases statthat, also nur neutrale Moleküle, keine optisch freien positiven Ionen auftreten und zudem die neutralen Moleküle nicht zum Teil chemisch dissoziiert sind. Zu diesem Zweck darf das Spektrum des neutralen Moleküls nicht in Emission aufgesucht werden, weil deren Anregung entweder hohe Temperatur oder elektrische Strömung verlangt und somit durch chemische Dissoziierung oder Ionisierung weitere Spektrumträger bedingen würde. Es muß vielmehr das Spektrum des neutralen Moleküls in der Absorption aufgesucht werden, deren Betätigung im allgemeinen keine neuen Spektrumträger in merklicher Zahl schafft. Steht darum für ein Gas fest, daß es keine optisch freien Ionen enthält und auch chemisch nicht teilweise dissoziiert ist, so ist das Absorptionsspektrum, das unter diesen Bedingungen an ihm beobachtet wird, seinem neutralen Molekül zuzueignen. Und umgekehrt, tritt ein bestimmtes Spektrum, das unter anderen Versuchsbedingungen an einem Gas beobachtet wird, nicht in Absorption an dem Gas bei Fehlen von Ionisierung auf, so kann es nicht dessen neutrales Molekül als Träger haben.

Als Beispiel für die vorstehende allgemeine Darlegung sei zunächst der Fall betrachtet, daß das Molekül des untersuchten Gases einatomig, also identisch mit seinem neutralen Atom ist. Es ist dann sein Absorptionsspektrum seinem neutralen Atom zuzueignen. Z. B. ist Quecksilberdampf von mäßiger Temperatur bekanntlich einatomig und auch nicht merklich ionisiert. Unter diesen Bedingungen besitzt er, wie von mir und G. Wendt (119) zuerst eingehend untersucht wurde, im

Ultraviolett ein eigenartiges Bandenspektrum und zudem die bekannten eigenartigen Linien λ 2536 und 1849 Å. Freilich wird *Hg*-Dampf bei der Durchstrahlung mit ultraviolettem Licht, wie W. Steubing[1]) zeigte, schwach ionisiert und so kann man zweifeln, ob nicht ein Teil des unter diesen Umständen beobachteten Absorptionsspektrums dem positiven *Hg*-Atomion eigentümlich ist. Auch ist möglich, daß wenn auch keine elektrisch freien positiven Atomionen bei niedriger Temperatur in *Hg*-Dampf vorkommen, für gewisse Linien, etwa für λ 2536 und 1849 A, doch optisch freie Atomionen in merklicher Zahl entsprechend der kleinen Ionenenergie des *Hg*-Atoms vorhanden sind. Bei dieser Lage der Dinge kann es nur als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß wenigstens das Banden-Absorptionsspektrum des *Hg*-Dampfes das neutrale *Hg*-Atom als Träger hat, und es erscheint wünschenswert, die Ionisierung des *Hg*-Dampfes für die verschiedenen Linien seines Absorptionsspektrums zu untersuchen.

Noch zweifelhafter liegt die Sache bei dem Absorptionsspektrum der Alkalidämpfe, deren Molekül bekanntlich ebenfalls einatomig ist; die Ionenenergie ihres Atoms ist aber sehr klein, wie aus ihrer schon bei der Temperatur der Flamme erheblichen Ionisierung zu schließen ist. Wenn sie darum schon bei mäßiger Temperatur (kleiner als 500^0) die ihnen eigentümlichen Hauptserienlinien in Absorption zeigen, so ist unsicher, ob diese den neutralen Atomen oder den wahrscheinlich bereits in merklicher Zahl vorhandenen optisch freien, elektrisch unfreien positiven Atomionen zuzueignen sind. Und aus dem Verhalten dieser Linien in den Kanalstrahlen und ihrer Analogie zu den entsprechenden Linien des Heliums läßt sich folgern (Abschnitt 6), daß sie in der Tat nicht das neutrale Atom, sondern das positive Atomion als Träger haben.

Das *He*-Atom hat eine große Ionenenergie (Ionisierungsspannung[2]); darum ist Helium bei Zimmertemperatur sehr weit von Ionisierung entfernt, es enthält nicht allein keine elektrisch freien positiven Atomionen, sondern auch keine optisch freien. Jedenfalls erscheinen die an Geißlerröhren auftretenden Haupt- und Nebenserienlinien des Heliums selbst bei einer Schichtlänge von 10 cm und atmosphärischem Druck dieses Gases auch nicht angedeutet in Absorption (107). Darum dürfen wir schließen, daß jene Serienlinien nicht das neutrale Atom — das Heliummolekül ist ja bekanntlich einatomig — als Träger haben.

---

1) W. Steubing, Physik. Zeitschr. **10,** 787, 1909.

2) Vgl. J. Stark, Bericht über die Ionisierung der chemischen Elemente durch Elektronenstoß. Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 395, 1916.

Nunmehr seien zur Beleuchtung des allgemeinen Satzes über die Zuordnung von Absorptionsspektren Beispiele für den Fall gegeben, daß das Molekül des spektral untersuchten Gases mehratomig ist. So ist Sauerstoff bei Zimmertemperatur zweiatomig und zeigt keine Spur von Ionisierung, seine Ionisierungsspannung ist beträchtlich größer als diejenige des Quecksilbers; er enthält darum keine elektrisch freien Ionen und auch keine optisch freien positiven Molekülionen. Das ultraviolette Spektrum, das er zwischen λ 250 und 120 $\mu\mu$ nach V. Schumann[1]) und Th. Lyman[2]) in Absorption zeigt, hat darum als Träger das neutrale O_2-Molekül. Nun kommt Sauerstoff bei mäßiger Temperatur bekanntlich auch in der Modifikation des Ozons vor, dessen Molekül dreiatomig ist. Eine Mischung von O_2 und O_3, die nicht ionisiert ist, zeigt nun außer jenem ultravioletten Spektrum im näheren Ultraviolett ein weiteres Spektrum[3]) in Absorption; dieses hat zweifellos das O_3-Molekül als Träger.

Wasserstoff hat eine noch größere Ionisierungsspannung als Sauerstoff, ist darum bei mäßiger Temperatur weit von dem Zustand der Ionisierung entfernt; sein Molekül ist zweiatomig. Da er unter diesen Umständen zwischen λ 800 und 160 $\mu\mu$ kein Spektrum in Absorption besitzt, so kann weder das Serien- noch das Bandenspektrum, das von einer Wasserstoff-Geißlerröhre emittiert wird, das neutrale H_2-Molekül als Träger haben. Dagegen zeigt Wasserstoff im Gebiete λ 160 bis 120 $\mu\mu$ eine schwache Absorption und ein Emissionsspektrum[4]), welches wohl identisch mit dem Absorptionsspektrum ist. Dieses Spektrum seinem Aussehen nach ein linienreiches Bandenspektrum, hat nach den gegebenen Darlegungen das neutrale H_2-Molekül als Träger.

Läßt sich so im Falle eines mehratomigen Gases, das bei niedriger Temperatur weder ionisiert noch dissoziiert ist, seinem neutralen Molekül das ihm eigene Spektrum eindeutig zuweisen, so macht die Ermittlung des Spektrums des neutralen Atoms eines solchen elementaren Gases zumeist erhebliche Schwierigkeiten. Denn zu seiner Ermittlung ist notwendig, daß das mehratomige Gas in merklichem Grade in einzelne Atome dissoziiert ist. Zu diesem Zweck muß es auf hohe Temperatur gebracht oder der dissoziierenden Wirkung eines elektrischen Stromes ausgesetzt werden; dann aber ist die Möglichkeit für das

---

1) V. Schumann, Smithson. Contrib. **29**, Nr. 1412, 1913.
2) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **19**, 263, 1904.
3) W. N. Hartley, Journ. chem. soc. **39**, 57, 1881.
4) V. Schumann, Astrophys. Journ. **11**, 312, 1900.

gleichzeitige Auftreten von Atom- und Molekülionen gegeben und damit wird die Zuordnung der unter diesen Bedingungen beobachteten Emissionsspektren unsicher. Darum kann in diesem Falle nur unter Heranziehung weiterer Erfahrungen mit einiger Sicherheit das Spektrum des neutralen Atoms ermittelt werden; Beispiele für dieses Verfahren werden wir weiter unten im Falle des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs kennen lernen.

4. Anwendung des Kanalstrahlen-Doppler-Effektes zur Kennzeichnung der Spektren positiver Atomionen.

Besitzt der Träger einer Spektrallinie, während er sie emittiert, eine Geschwindigkeit in einer Achse, so nimmt ein senkrecht zur Geschwindigkeitsachse blickender Beobachter die Spektrallinie an derselben Stelle wahr, an der sie erscheint, wenn der Träger der Spektrallinie keine Geschwindigkeit besitzt, die emittierte Linie also „ruhende Linie“ genannt werden kann. Liegt die Sehlinie des Beobachters in der Achse der Geschwindigkeit des Trägers, so nimmt der Beobachter die Linie dann nach kürzeren Wellen gegen die ruhende Linie verschoben wahr, wenn sich ihm der Träger nähert, nach längeren Wellen verschoben, wenn er sich von ihm entfernt. Dies ist der bekannte Doppler-Effekt. Nun sind die Kanalstrahlen materielle Teilchen, Atome oder Moleküle, welche alle wenigstens angenähert in derselben Richtung eine erhebliche Geschwindigkeit besitzen. Darum müssen die von ihnen selbst emittierten Linien den Doppler-Effekt zeigen. Diese naheliegende Folgerung habe ich bereits im Jahre 1902 in meinem Buche „Die Elektrizität in Gasen“ S. 457 gezogen und habe sie im Jahre 1905 zunächst an Wasserstoff-Kanalstrahlen bestätigt (67). Bei dem damaligen Stand der Forschung schien es, als ob diese nur positive Atomionen enthalten. Demgemäß durfte ich damals mit Recht die Folgerung ziehen, daß die Serienlinien des Wasserstoffs, welche den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zeigen, das positive H^+-Atomion als Träger haben. Und unter der Voraussetzung, daß die bewegten Teilchen in den Kanalstrahlen ausschließlich positive Atomionen seien, durfte damals der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt als ein Mittel zur Aufsuchung der Spektren der positiven Atomionen betrachtet werden. Diese Bedeutung hat zwar der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt im Kampf der Meinungen schließlich behalten, aber unter geänderten Voraussetzungen auf Grund einer eingehenden Erforschung der Kanalstrahlen. Die Einzelheiten dieser Forschung mag der interessierte Leser aus der vorzüglichen zusammenfassenden Darstellung

W. Wiens im IV. Band des Handbuches der Radiologie (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1917) entnehmen. Hier können nur die für das Folgende wichtigen Punkte kurz beleuchtet werden.

Wie W. Wien, J. J. Thomson, J. Koenigsberger und J. Kutschewski, H. v. Dechend und W. Hammer gezeigt haben, finden in einem Kanalstrahlenbündel, solange der Druck noch so groß ist, daß die Strahlenteilchen im Beobachtungsraum noch zahlreiche Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekülen machen, zwei Vorgänge an den Strahlenteilchen statt. Auf ihrem Wege durch das Gas können nämlich positive Strahlenteilchen sich „elektronisieren“, indem sie ein Elektron oder mehrere Elektronen anlagern und sich so in neutrale oder sogar negative Strahlen verwandeln, und es können sich negative oder neutrale Strahlenteilchen „ionisieren“, indem sie bei einem Zusammenstoß ein Elektron oder mehrere abgeben und sich so wieder in positive Strahlenteilchen zurückverwandeln. Zwischen den zwei Vorgängen stellt sich ein bewegliches Gleichgewicht her, und, wird dieses durch eine Einwirkung von außen her in einem Querschnitt gestört, so stellt es sich bei der Vorwärtsbewegung der Strahlenteilchen auf um so kürzerer Wegstrecke im Gas wieder her, je größer die Zahl der Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekülen auf der Wegeinheit, je höher also der Gasdruck ist. Sollen die Kanalstrahlen auf ihrem Wege an sich Licht zur Emission bringen, so müssen sie mit ruhenden Gasmolekülen zahlreiche Zusammenstöße machen; denn, wie weiter unten ausführlich gezeigt wird, erfolgt die Anregung der Lichtemission der Kanalstrahlen durch ihre Stöße auf ruhende Gasmoleküle. Unter den Bedingungen, unter welchen Kanalstrahlen auf ihrem Wege Licht emittieren, sind also in ihnen neben positiven Strahlen immer auch neutrale Strahlen und unter Umständen auch negative Strahlen vorhanden. Und so scheint es, als ob der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt nicht eindeutig zur Kennzeichnung der Spektren der positiven Atomionen benutzt werden könnte, da in den Kanalstrahlen mehrere verschiedene Träger für die Linien mit Doppler-Effekt in Betracht kommen, nämlich neben den positiven auch die neutralen Strahlen.

Aber dies ist nur Schein, der durch eingehende Betrachtung zerstört wird. Man darf nämlich nicht ohne weiteres annehmen, daß die bewegten neutralen Teilchen in einem Kanalstrahlenbündel ausschließlich oder überwiegend neutrale Atome mit scharfen Frequenzen seien. Die Strahlen neutraler Atome bilden sich ja aus Strahlen positiver Atomionen durch Anlagerung negativer Elektronen, und es vergeht zweifellos eine gewisse Zeit, bis diese Anlagerung bis zur Bildung des

neutralen Atoms mit scharfen Frequenzen vorgeschritten ist. Während dieser Anlagerungszeit stellt das Quantenpaar aus Atomion und Elektron in elektromagnetischer Hinsicht einen neutralen Strahl dar, in optischer Hinsicht ist es während des ersten Teiles der Anlagerungszeit ein optisch freies positives Atomion, während des übrigen Teiles ein Quantenpaar mit einem kontinuierlichen Spektrum. Die neutralen Strahlen bestehen darum zum Teil aus optisch freien, elektrisch unfreien positiven Atomionen, zum Teil aus Quantenpaaren ohne scharfe Frequenzen und endlich zum Teil aus neutralen Atomen mit scharfen Frequenzen. Der prozentische Anteil der drei Arten neutraler Strahlen an deren Gesamtzahl hängt offenbar ab von dem Verhältnis der Anlagerungszeit zur mittleren Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden, mit Umladung verbundenen Zusammenstößen eines Kanalstrahls mit ruhenden Gasmolekülen. Je kleiner diese Zwischenzeit oder „mittlere Lebensdauer" eines Kanalstrahls im Verhältnis zur Anlagerungszeit ist, desto weniger neutrale Strahlen können durch die Elektronenanlagerung bis zum Zustand der neutralen Atome mit scharfen Frequenzen vordringen, desto größer ist dann der prozentische Anteil der elektrisch unfreien Atomionen und der Quantenpaare an der Zusammensetzung der neutralen Kanalstrahlen. Bei konstanter Strahlengeschwindigkeit ist die mittlere Lebensdauer um so kleiner, je größer der Druck des Gases auf der Kanalstrahlenbahn ist.

Da nun die Lichtemission der Kanalstrahlen durch ihre Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekülen angeregt wird, so verlangt die Beobachtung des Kanalstrahlen-Doppler-Effektes einen Gasdruck auf der Bahn der Kanalstrahlen, der erheblich größer ist als der niedrige Gasdruck für eine elektromagnetische Analyse, welche scharfe Ablenkungsparabeln liefern soll. Dank den Messungen von W. Wien[1]) und J. Koenigsberger und J. Kutschewski[2]) über die freie Weglänge von Kanalstrahlen können wir in einigen Fällen die mittlere Lebensdauer eines Kanalstrahls wenigstens angenähert berechnen (105). So ist sie für einen Wasserstoffstrahl bei einer Geschwindigkeit von $4 \cdot 10^7$ cm sec^{-1} und einem Gasdruck von 0,076 mm von der Ordnung 10^{-9} sec. Nun wird der Fortschritt in der Anlagerung eines Elektrons durch die Ausstrahlung von Energie aus dem sich umlagernden Quantenpaar oder elektrisch unfreien Atomion bedingt, die Abklingzeit (106)

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **39**, 528, 1912.
2) J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 161, 1912.

ist aber wenigstens für eine Serienlinie größer als 10^{-9} sec. So ist wahrscheinlich, daß während einer mittleren Lebensdauer von 10^{-9} sec die meisten neutralen Wasserstoffstrahlen in der Ausstrahlung ihrer inneren Energie und in der damit fortschreitenden Elektronenanlagerung nicht bis zum Zustand des neutralen Atoms mit scharfen Frequenzen unter den angegebenen Bedingungen sich entwickeln können, sondern, bevor sie den Zustand des elektrisch unfreien Atomions oder des Quantenpaares mit unscharfen Frequenzen verlassen haben, durch Selbstionisierung bei einem Zusammenstoß sich wieder in positive Atomionen verwandeln. Und was für den Fall der Wasserstoff-Kanalstrahlen gilt, trifft jedenfalls mit großer Annäherung auch für die Kanalstrahlen anderer Elemente zu.

Unter denjenigen Bedingungen also, unter welchen sich der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt intensiv beobachten läßt, ist die Zahl der neutralen Atomstrahlen zumeist sehr klein im Verhältnis zur Zahl der neutralen Strahlen von Quantenpaaren und elektrisch unfreien positiven Atomionen. An den Linien der Strahlen neutraler Atome kann darum der Doppler-Effekt, wenn überhaupt, nur in viel kleinerer Intensität auftreten, als an den Linien der Strahlen elektrisch freier und unfreier positiver Atomionen. Diejenigen Linien eines Elementes also, welche den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zeigen, haben in den meisten Fällen die positiven Atomionen, nicht die neutralen Atome des Elementes als Träger. Und so wird der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zu einem wichtigen Hilfsmittel zur Kennzeichnung seiner positiven Atomionen.

Nun scheint es auf den ersten Blick, als ob der vorstehende Satz nicht auf die Atomionen zu beschränken, sondern auch auf die mehratomigen Molekülionen eines Elements auszudehnen wäre. Denn, wie die elektromagnetische Analyse ergibt, kommen bei zahlreichen Elementen neben ihren Atomionen auch mehratomige positive Molekülionen vor, und es scheint, als ob auf diese die obigen Betrachtungen sich ohne weiteres übertragen ließen. Dies ist indes in Wirklichkeit nicht zutreffend. Die mehratomigen Molekül-Kanalstrahlen neigen nämlich dazu, bei den Zusammenstößen mit ruhenden Gasmolekülen in Atomstrahlen sich zu dissoziieren, und können nach erfolgter Dissoziierung, wie leicht zu verstehen ist, sich nicht mehr in merklichem Maße aus Atomstrahlen zurückbilden. Wenn darum, wie es für die Beobachtung des Doppler-Effektes notwendig ist, die Versuchsbedingungen so gewählt sind, daß die mittlere freie Weglänge eines Molekül-Kanalstrahls klein ist im Verhältnis zu der Wegstrecke, welche das Kanalstrahlenbündel bis zum Beobachtungsort zurückgelegt hat, dann haben sich bei den

zahlreichen bis dahin vorgekommenen Zusammenstößen weitaus die meisten Molekül-Kanalstrahlen bereits in Atomstrahlen dissoziiert. Aus diesem Grund kann der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt an den Linien von Molekülionen, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Intensität auftreten.

Nachdem im Vorstehenden die Hauptzüge der Gründe dargelegt sind, warum der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zur Kennzeichnung der Linien positiver Atomionen dienen kann, seien nunmehr noch einige Einzelheiten diesen allgemeinen Darlegungen nachgetragen. Es sei zunächst ein Linienbild [1]) mit Doppler-Effekt beschrieben, das man erhält, wenn man die Kanalstrahlen in der Sehlinie des Beobachters sich nähern läßt. Mißt man in dem erhaltenen Spektrogramm entlang einer Längenskala senkrecht zur Linie die Schwärzungen und trägt sie als Ordinaten senkrecht zur Längen- oder Geschwindigkeitsskala ($\Delta\lambda/\lambda$) als Abszissenachse an, so erhält man ein Bild, wie es in Fig. 1 (Paschen (49)) für vier Linien des Wasserstoffs dargestellt ist und an Wasserstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff erhalten wurde. In ihm tritt erstens links schmal die ruhende oder unverschobene Linie und zweitens rechts von ihr nach kürzeren Wellen verschoben ein ziemlich breiter „bewegter" Streifen oder Doppler-Streifen auf. Die Erscheinung, daß nicht eine einzige schmale verschobene oder bewegte Linie, sondern eine stetige Aneinanderreihung bewegter Linien als Doppler-Effekt auftritt, ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der elektromagnetischen Analyse der Kanalstrahlen dahin zu deuten, daß in diesen nicht nur eine einzige Geschwindigkeit, sondern eine stetige Reihe verschiedener Geschwindigkeiten vorkommt. Denn von der Größe der Geschwindigkeit der Träger einer Linie hängt ihre Verschiebung gegen ihre ruhende Lage ab. Beträgt nämlich für einen Punkt oder eine „Linie" im bewegten Streifen der Abstand von der ruhenden Linie Δa und wird Δa gemäß der Dispersion des verwendeten Spektralapparates in Wellenlängen $\Delta\lambda$ umgerechnet, so wird die Geschwindigkeit des Trägers der betrachteten verschobenen Linie, wie bekannt ist, gemäß der Formel berechnet

$$v = c\frac{\Delta\lambda}{\lambda},$$

1) Gut gelungene Wiedergaben von Linien mit Kanalstrahlen-Doppler-Effekt sind enthalten in einer Abhandlung von Paschen (49) und in meiner Einzelschrift über Kanalstrahlenspektren (J. Stark, Die Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlen-Spektren, J. Springer, Berlin 1913).

worin c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge der ruhenden Linie bedeutet.

An dem Linienbild in Fig. 1 fällt weiter auf, daß zwischen der ruhenden Linie und dem bewegten Streifen ein Intensitätsminimum auftritt, daß also nicht an beliebige kleine Geschwindigkeiten von Linienträgern eine merkliche Lichtemission geknüpft ist, sondern erst oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes der Geschwindigkeit einen merklichen Betrag anzunehmen scheint. Diese merkwürdige Eigenschaft

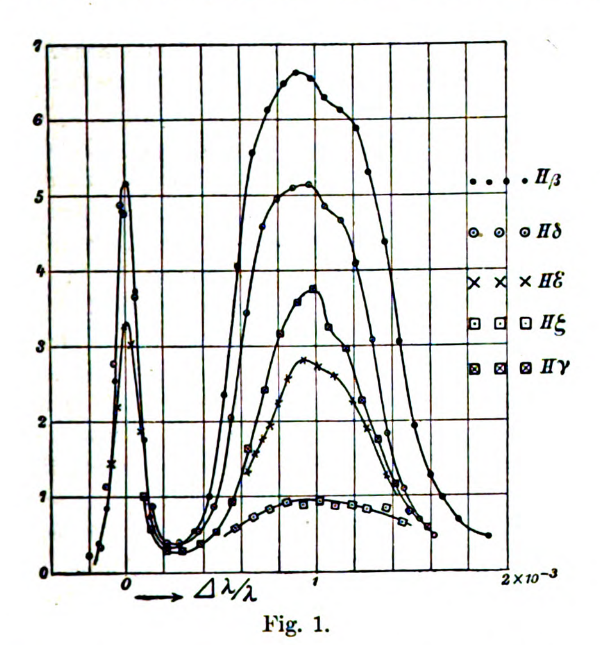


Fig. 1.

des Kanalstrahlen-Doppler-Effektes sei hier nur erwähnt, weiter unten wird sie näher besprochen werden.

Gleich hier sei aber die Erscheinung gedeutet, daß dann, wenn Kanalstrahlen in demselben Gas verlaufen, aus dem sie gebildet sind, neben den bewegten Streifen ihrer Linien diese auch immer ruhend auftreten. Ohne weiteres liegt die Deutung nahe, daß die ruhenden Linien von Atomen oder Molekülen des ruhenden Gases, das von Kanalstrahlen durchlaufen wird, infolge von deren Zusammenstößen mit jenen zur Emission gebracht wird. Und da natürlich der bewegte Streifen abgesehen von der Geschwindigkeit den gleichen Träger wie seine zugehörige ruhende Linie hat, so wird diese ebenso wie jene von posi-

tiven Atomionen emittiert. Diese ruhenden positiven Atomionen in den Kanalstrahlen haben ihren Ursprung offenbar in dem ionisierenden Stoß der Kanalstrahlen auf ruhende Gasatome, mögen sie diese bereits als einzelne Atome antreffen oder sie erst durch ihren Stoß aus einer Bindung an andere Atome losschlagen müssen. Es ionisieren sich ja die Kanalstrahlen, wenn sie sich durch Anlagerung negativer Elektronen neutralisiert haben, von selbst wieder durch ihren Stoß auf ruhende Atome. Und da für diese Wechselwirkung zwischen ruhendem und bewegtem Atom nur ihre Relativgeschwindigkeit maßgebend ist, so muß der Vorgang (die Ionisierung), welcher an dem einen Atom eintritt, auch an dem anderen möglich sein.

Falls überhaupt ein Zweifel bestehen kann, daß die ruhenden Linien von Seite ruhender Gasmoleküle infolge des Stoßes der Kanalstrahlen emittiert werden, so muß er gegenüber folgender Beobachtung verstummen. Wie B. Strasser (125), G. Fulcher (14) und H. Wilsar (141, 142a) zeigten, werden von einem Gas nur ruhende Linien ohne bewegte Streifen emittiert, wenn in ihm Kanalstrahlen eines anderen Gases zum Verlaufen gebracht werden, etwa Wasserstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff oder Stickstoff oder Kanalstrahlen aus diesen Gasen in Wasserstoff.

Die Anregung der Emission der ruhenden Linien von Seite der ruhenden Gasatome ist unmittelbar an den Stoß der Kanalstrahlen geknüpft und ist wahrscheinlich eine Folge der Ionisierung der gestoßenen ruhenden Gasmoleküle; sie ist nicht etwa eine Wirkung der sekundären Kathodenstrahlen, welche bei der Ionisierung der gestoßenen Moleküle als langsame Elektronen von diesen abgetrennt werden. Dies ist daraus (98) zu folgern, daß die Emission der ruhenden Linien auch bei niedrigem Gasdruck sich streng auf den Weg der Kanalstrahlen beschränkt und nicht etwa zusammen mit den sekundären Kathodenstrahlen außerhalb des Kanalstrahlenbündels in einem größeren Abstand von ihm auftritt. Diese Überlegung gilt für die ruhenden Linien positiver Atom- und Molekülionen; da deren Emission die Ionisierung von Atomen und Molekülen zur Voraussetzüng hat, so kommen für ihre Anregung die sekundären Kathodenstrahlen in den meisten Fällen schon aus dem Grunde nicht in Betracht, weil ihre Geschwindigkeit in der Regel unterhalb der Ionisierungsspannung liegt, also zur Ionisierung nicht ausreicht. Die Linien der neutralen Gasmoleküle freilich mögen durch die sekundären Strahlen außerhalb des Kanalstrahlenbündels zur Emission gebracht werden. So hat H. Baerwald[1]) eine

1) H. Baerwald, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 796, 1914.

Lichtemission an Kanalstrahlen in Joddampf beobachtet, welche sich in diesem Sinne deuten läßt.

Wie die ruhenden Linien der Ionen, so wird auch die Emission der bewegten Streifen von Seite der Kanalstrahlen selber durch ihren Stoß auf ruhende Gasmoleküle angeregt. Dies gilt sowohl für den Fall, daß die Kanalstrahlen eines Elementes im eigenen Gas verlaufen, als auch für den Fall, daß die Kanalstrahlen eines Elementes auf ihrem Weg in dem Gase eines anderen Elementes mit ruhenden Molekülen zusammenstoßen. In dem zweiten Falle tritt wie in dem ersten ein bewegter Streifen für eine jede Linie auf, welche die Kanalstrahlen selbst emittieren, indes fehlt im zweiten Falle daneben die ruhende Linie. So hat O. Reichenheim (60) an Strahlen der alkalischen Erden, die in einem diese nicht enthaltenden Gas verliefen, die bewegten Streifen allein ohne die ruhenden Linien beobachtet, das gleiche Resultat erhielten H. Wilsar (141, 142a) und G. Fulcher (14) an Wasserstoff-Kanalstrahlen, die in Sauerstoff, Stickstoff oder Luft verliefen.

Wie die ruhenden Linien von Atomionen nach den obigen Darlegungen infolge der Ionisierung eines ruhenden Gasatoms zur Emission kommen, so hat natürlich die Selbstionisierung eines neutralen Kanalstrahls Lichtemission von Seite des neugebildeten Atomions zur Folge. Aber zweifellos kann die Lichtemission auch ohne unmittelbar vorhergehende Ionisierung an einem Atomionstrahl durch einen Zusammenstoß, welcher keine Umladung zur Folge hat, angeregt werden. Hat eine solche Anregung der Emission bewegter Linien von Seite von Atomionstrahlen statt, so dürfen wir erwarten, daß sie sich in folgender Erscheinung äußert. Die Schwingungszentren (Elektronen) eines Atomionstrahls werden bei einem Stoß auf ein ruhendes Molekül überwiegend in der Achse der Strahlgeschwindigkeit beschleunigt werden; aus diesem Grund wird für einen senkrecht auf die Strahlachse blickenden Beobachter das von den Atomionstrahlen emittierte Licht elektrisch überwiegend parallel der Strahlachse schwingen, oder es wird dieses Licht in dem Sinne teilweise polarisiert sein, daß die elektrischen Schwingungen parallel der Strahlachse intensiver sind als diejenigen senkrecht dazu. Diese Erscheinung haben ich und H. Lunelund (115) an Wasserstoff-Kanalstrahlen in der Tat festgestellt. Die Intensität der Wasserstoffserienlinien ergab sich bis zu 35 Proz. unter den angegebenen Versuchsbedingungen polarisiert, und zwar nahm die Polarisation etwas mit der Geschwindigkeit der Strahlen zu. R. v. Hirsch (30a) fand, daß die teilweise Polarisation der Linien der Wasserstoff-Kanalstrahlen merklich zunahm, wenn sie durch ein ablenkendes Magnet-

feld geschickt wurden. Diese Erscheinung erklärt sich wohl daraus, daß das Magnetfeld überwiegend langsame positive Strahlen aus dem Kanalstrahlenbündel beseitigte, so daß in diesem nach dem Durchgang durch das Magnetfeld der Anteil der schnellen Strahlen größer als ohne das Magnetfeld war.

Da gemäß den vorstehenden Darlegungen die Anregung der ruhenden Linien wie der bewegten Streifen der Kanalstrahlen durch deren Stoß auf ruhende Gasmoleküle bewirkt wird, so kann ein Kanalstrahlenbündel bei sehr niedrigem Gasdruck auf seinem Wege der geringen Zahl der Zusammenstöße halber keine merkliche Lichtemission mehr hervorbringen. Dies haben in der Tat verschiedene Beobachter, so H. v. Dechend und W. Hammer (3), J. Koenigsberger und J. Kutschewski (35b) festgestellt. Diese Beobachter haben zudem bei einem geeignet niedrigen Gasdruck das Kanalstrahlenbündel einem ablenkenden elektrischen Feld unterworfen und es dadurch in ein positives und ein neutrales Bündel zerlegt. Unter ihren Versuchsbedingungen beobachteten sie dann nur mehr auf der Bahn des neutralen Bündels, nicht mehr auf derjenigen des positiven Lichtemission. Sie geben indes nichts über eine spektrale Analyse des Lichtes des neutralen Bündels an; welche Spektrallinien und ob es ruhende Linien oder bewegte Streifen oder beide enthielt, blieb ungeklärt. Und so darf man aus jener Beobachtung und ähnlichen, wie ich darlegte (82), nicht folgern, daß die neutralen, nicht die positiven Strahlen bewegte Linien emittieren. In jener Beobachtung mögen die neutralen Strahlen mehr solche Strahlen enthalten haben, welche noch mehr Licht erregende Zusammenstöße enthielten, als die positiven Strahlen. Ein von einer Kathode kommendes Strahlenbündel ist ja vor allem bei niedrigem Druck nie homogen, sondern enthält immer Strahlen verschiedener Atome und Moleküle. In dieser Richtung dürfte die Deutung der erwähnten Beobachtung zu suchen sein. Möglich ist allerdings auch noch folgender Fall. Die Kanalstrahlen mögen unmittelbar vor oder hinter der Kathode noch Licht erregende Zusammenstöße mit Gasmolekülen machen; darnach aber mögen sie in einem Gasraum von sehr niedrigem Druck ohne merkliche Zusammenstöße verlaufen. Von dem Eintritt in diesen Raum ab klingt dann sowohl das Leuchten der positiven wie der neutralen Kanalstrahlen ab; es wird früher auf der Bahn der positiven als auf derjenigen der neutralen Strahlen erlöschen. Denn an diesen begleitet es die Anlagerung negativer Elektronen an positive Ionen, und diese Anlagerung verläuft zweifellos langsamer als das Abklingen der Linienemission von Seite positiver Ionen.

5. Intensitätsverteilung im Kanalstrahlen-Doppler-Effekt.

Der vorausgehende Abschnitt sollte die Hauptzüge des Kanalstrahlen-Doppler-Effektes und seine Bedeutung für die Kennzeichnung der Spektren der positiven Atomionen darlegen. Nunmehr sind noch Einzelheiten zur Vervollständigung jener für die Spektralanalyse so wichtigen Erscheinung nachzutragen. In ihr wirken ja mehrere in weiten Grenzen änderbare Faktoren zusammen; darum müssen die Versuchsbedingungen mit Überlegung sachgemäß gewählt werden, wenn sich eine gesuchte Erscheinung in günstigster Entwicklung darbieten soll. Die Nichtbeachtung dieser Forderung hat mehrfach zu scheinbar negativen oder widersprechenden Ergebnissen verschiedener Beobachter geführt.

Größte Geschwindigkeit im Doppler-Effekt. — Wie oben dargelegt wurde, läßt sich aus dem Abstand $\Delta\lambda$ eines Punktes oder einer „Linie" in dem bewegten Streifen von der ruhenden Linie die Geschwindigkeit des Linienträgers berechnen. Die der ruhenden Linie abgewandte Grenze des bewegten Streifens soll den Abstand $\Delta\lambda_m$ von der ruhenden Linie haben; $v_m = c\frac{\Delta\lambda_m}{\lambda}$ ist dann die größte Geschwindigkeit der im Doppler-Effekt sich bemerkbar machenden Linienträger. v_m ist nun in mancherlei Hinsicht von Bedeutung; darum seien zunächst die Bedingungen geklärt, von denen $\Delta\lambda_m$ und somit die Breite des bewegten Streifens und die Intensitätsverteilung in ihm abhängen. Es ist ja nicht an alle Kanalstrahlengeschwindigkeiten die gleiche bewegte Lichtintensität geknüpft, sei es weil ihre Trägerzahlen in der Volumeneinheit oder weil die Strahlungsintensitäten für die gleiche Trägerzahl verschieden groß sind. Eine Geschwindigkeit in dem bewegten Streifen ist darum vor den übrigen dadurch ausgezeichnet, daß die an sie geknüpfte Intensität (Schwärzung im Photogramm) einen Höchstwert hat; rechts und links von ihr nach größeren und kleineren Geschwindigkeiten nimmt die Intensität in bewegten Streifen mehr oder minder schnell ab. Nimmt man nun den Doppler-Effekt, wie es die Regel ist, photographisch auf, so erhält man bei kurzer Belichtungsdauer zunächst nur das Intensitätsmaximum im bewegten Streifen, während dieser auf seinen Seiten unterbelichtet bleibt; es erscheint somit aus photographischem Grunde $\Delta\lambda_m$ zu klein. Mit wachsender Belichtungsdauer nimmt die Breite des bewegten Streifens und somit $\Delta\lambda_m$ zu. Der Grenzwert von $\Delta\lambda_m$ bei weiter wachsender Belichtungsdauer gibt die größte in den Kanalstrahlen vorkommende Geschwindigkeit. In vielen Fällen läßt sich nun die Belichtungsdauer nicht soweit aus-

dehnen, daß der Grenzwert von $\Delta\lambda_m$ erreicht wird. Hierauf hat man Rücksicht zu nehmen, wenn man an den experimentell beobachteten Wert von $\Delta\lambda_m$ Schlüsse knüpfen will.

Der in der vorstehenden Weise richtig bestimmte Grenzwert von $\Delta\lambda_m$ liefert die größte Geschwindigkeit v_m der Träger der untersuchten Linien in den Kanalstrahlen und diese kann mit dem Kathodenfall V, welcher die Kanalstrahlen erzeugte, in Beziehung gebracht werden. Diese entstehen ja, indem positiv geladene Ionen den Spannungsabfall V im Gas vor der Kathode von der negativen Glimmschicht bis zu deren Oberfläche ganz oder teilweise mit der Ladung ne durchlaufen, wo e das elektrische Elementarquantum, n deren Anzahl, ne also die gesamte positive Ionenladung ist. Für diejenigen Ionen, welche den ganzen Kathodenfall mit der Ladung ne durchlaufen, gilt

$$ne\,V = \frac{1}{2}\,m\,v^2_m \text{ oder}$$

$$v_m = \sqrt{\frac{2\,n\,e\,V}{m}}.$$

Sind n und V bekannt, so läßt sich aus ihnen und $v_m = \frac{c\,\Delta\lambda_m}{\lambda}$ die spez. Ladung e/m des Ionenstrahls berechnen. Diese Berechnung lieferte z. B. für die Atomionen der Wasserstoff-Kanalstrahlen mit großer Annäherung denselben Wert wie die elektromagnetische Analyse. Hierbei war die Geschwindigkeit v_m und somit der Kathodenfall verhältlich klein, der bewegte Streifen an seinen Rändern intensiv.

Gemäß obiger Formel muß v_m, $\Delta\lambda_m$ und somit die Breite des Doppler-Streifens proportional der Quadratwurzel aus dem Kathodenfall V mit diesem wachsen, vorausgesetzt, daß der bewegte Streifen an seinem der ruhenden Linie abgewandten Rande normal belichtet ist. Diese Voraussetzung läßt sich aber mit einer bestimmten konstant bleibenden Belichtungsdauer um so weniger erreichen, je größer der Kathodenfall wird. Es fällt nämlich dann die Schwärzung des bewegten Streifens von seinem Intensitätsmaximum weg nach jenem Rande zu um so langsamer ab und das beobachtete $\Delta\lambda_m$ wird um so kleiner, und so nimmt v_m langsamer als $\sqrt{V}$ zu, ja strebt schließlich einem konstanten Grenzwert zu, wie ich und Steubing (118) feststellten und auch die von H. Wilsar (142a) mitgeteilte Fig. 2 (Abszisse Kathodenfall V in Volt, Ordinate größte Geschwindigkeit) erkennen läßt. Die Schwierigkeit der Beobachtung des Doppler-Effektes schneller Kanalstrahlen hat folgenden Grund. Es sei n_{pv} die Zahl positiver Atom-

ionstrahlen in der Volumeneinheit für eine bestimmte Geschwindigkeit v; die positive Ladung des einzelnen Strahles sei e. Die elektrische Stromdichte dieser Strahlen ist dann $n_{pv} e v$, die sekundliche Energie, welche sie an einen Auffänger abgeben können, $\frac{1}{2} n_{pv} m v^3$. Selbst wenn nun die Stromstärke $(q n_{pv} e v_m)$ der schnellsten Strahlen in einem Bündel mit wachsendem Kathodenfall V konstant bleibt

$$(q n_{pv} e v_m = q n_{pv} e \sqrt{\frac{2 n e V}{m}} = \text{const}),$$

nimmt die spez. Zahl n_{pv} umgekehrt proportional $\sqrt{V}$ ab. Und da die

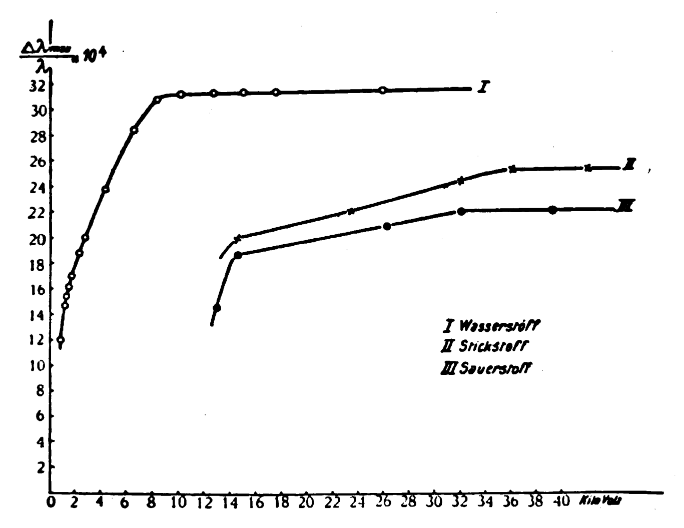


Fig. 2.

Intensität der von ihnen emittierten bewegten Linie proportional n_{pv} ist, so nimmt auch sie aus diesem Grunde mit wachsendem Kathodenfall ab. Nun nimmt in Wirklichkeit mit wachsendem Kathodenfall zumeist auch die Stromstärke in der Kanalstrahlenröhre ab, also die Stromdichte $n_{pv} e v_m$ und somit auch aus diesem weiteren Grunde n_{pv} und die zugeordnete bewegte Intensität. In den meisten Fällen nimmt also diese viel rascher als $1/\sqrt{V}$ ab. Außer dieser Abhängigkeit der bewegten Intensität von der spez. Strahlenzahl mag auch die Stärke der Anregung bei den Stößen auf Gasmoleküle und somit die Intensität der Volumeneinheit von der Strahlengeschwindigkeit abhängen, es mag die Stärke der Anregung für eine bestimmte Geschwindigkeit einen

Höchstwert erreichen und bei weiter wachsender Geschwindigkeit wieder abnehmen.

Kleinste Geschwindigkeit im Doppler-Effekt. — Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt wurde, schließt sich dann, wenn wie im Falle von Wasserstoff-Kanalstrahlen in Wasserstoff alle Kanalstrahlen nahezu parallel der Achse der Sehlinie verlaufen, der bewegte Streifen nicht unmittelbar an die ruhende Linie an, sondern ist von ihr durch eine Lücke (Intensitätsminimum) getrennt. Ist $\Delta\lambda_a$ der Abstand des der ruhenden Linie zugewandten Randes des bewegten Streifens, so ist $v_a = c\frac{\Delta\lambda_a}{\lambda}$ die kleinste Geschwindigkeit von Linienträgern, welche sich durch ihre Lichtemission im Doppler-Effekt bemerkbar machen. Da an diesem Rande die Schwärzung vom Intensitätsmaximum her im Innern des bewegten Streifens auf Null abfällt, so kann der Abstand $\Delta\lambda_a$ ähnlich wie der Abstand $\Delta\lambda_m$ des anderen Randes von der Belichtungsdauer abhängen. Sorgt man für hinreichend lange Belichtungsdauer, so ändert sich $\Delta\lambda_a$ nur wenig mit dem Kathodenfall; mit wachsendem Kathodenfall wird es wohl ein wenig größer, während gleichzeitig der Anstieg der Intensität vom Rand nach dem Intensitätsmaximum langsamer wird; mit abnehmendem Kathodenfall geht $\Delta\lambda_a$ aber nicht unter einen bestimmten Grenzwert herunter. Diese Erscheinung wurde von mir bereits frühzeitig (69) bemerkt; nachdem sie einige Zeit umstritten war, wurde sie durch Messungen von mir und Steubing (118) und T. Royds (62) sichergestellt. Wir stehen also vor der merkwürdigen Tatsache, daß die bewegte Intensität der Kanalstrahlen erst oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes der Strahlengeschwindigkeit $v_a = c\frac{\Delta\lambda_a}{\lambda}$ einen merklichen Wert annimmt. Es bieten sich zwei Wege zur Deutung dieser Erscheinung. Ich beschritt (77, 79) zuerst folgenden. Ich zog die Plancksche Quantenhypothese heran, nach welcher die Lichtemission von Seite eines elementaren Trägers nach ganzzahligen Vielfachen von hn erfolgt, wenn n die Frequenz der emittierten Strahlung, h die bekannte Plancksche Konstante bedeutet. Zudem führte ich für den Vorgang der Lichtemission durch Kanalstrahlenstoß einen Wirkungsgrad η ein, nämlich das Verhältnis von emittierter Energie hn zur aufgewendeten kinetischen Energie; so ergab sich, daß die Emission durch ein stoßendes Kanalstrahlenteilchen erst dann angeregt werden kann, wenn seine kinetische Energie den Schwellenwert $\frac{1}{2}m v_a^2 = \frac{hn}{\eta}$ überschritten hat. Diese Deutung wurde

unterstützt durch den Umstand, auf den P. Debye (79) aufmerksam machte, daß innerhalb der Wasserstoffserie für die aufeinander folgenden Linien v_a in Übereinstimmung mit jener Formel proportional $\sqrt{n}$ sich ergab. Gleichwohl halte ich diese Deutung der besprochenen Erscheinung nicht für zutreffend und habe sie neuerdings zugunsten einer anderen möglichen Deutung (104) aufgegeben. Statt nämlich anzunehmen, daß die Strahlen unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit sich nicht mehr zur Lichtemission anregen können, obwohl sie in merkbarer Zahl in dem Kanalstrahlenbündel vorkommen, kann man auch vermuten, daß unterhalb einer Grenzgeschwindigkeit v_a die Zahl der Kanalstrahlen, welche Träger einer Linie mit Doppler-Effekt sind, sehr klein ist im Verhältnis zur Zahl von Strahlen größerer Geschwindigkeit. Und diese Vermutung ist sogar eine notwendige Folgerung aus der Tatsache, daß die Kanalstrahlen auf ihrer Bahn bei den Zusammenstößen mit Gasmolekülen sich umladen, und aus unserer Folgerung, daß die Träger von Linien mit intensivem Doppler-Effekt positive Atomionen sind. Hieraus folgt nämlich, daß unterhalb einer bestimmten Grenzgeschwindigkeit v_a Strahlen optisch freier positiver Atomionen sich nicht mehr in merklicher Zahl auf einer längeren Strecke in einem Kanalstrahlenbündel halten können. Ist nämlich die Geschwindigkeit eines positiven Atomionstrahles infolge von Energieverlust bei Zusammenstößen unter denjenigen Wert gesunken, der notwendig ist, damit sich ein neutraler Atomstrahl durch Stoß wenigstens bis zu einem optisch freien elektrisch unfreien Atomion zurückionisieren kann, dann verbleibt er dauernd im Zustand eines neutralen Strahles (neutrales Atom, Quantenpaar), sowie er sich durch Anlagerung eines Elektrons einmal in einen solchen verwandelt hat. Oberhalb der Grenzgeschwindigkeit v_a dagegen kann sich jeder neutrale Strahl wieder in einen optisch freien Atomionstrahl und somit in einen Träger einer Linie mit Doppler-Effekt zurückverwandeln. Es können demnach in einem Kanalstrahlenbündel besonders bei kleinem Kathodenfall wohl neutrale Atom- und Quantenpaarstrahlen unterhalb der Grenzgeschwindigkeit v_a in merklicher Zahl neben schnelleren Strahlen vorkommen, nicht aber Strahlen optisch freier positiver Atomionen, und darum tritt bei deren Linien unterhalb der Grenzgeschwindigkeit v_a keine merkliche bewegte Intensität auf. Die Erscheinung, daß die Geschwindigkeit v_a etwas zunimmt mit wachsender Frequenz innerhalb einer Serie, mag sich daraus erklären, daß die aufeinanderfolgenden Glieder einer Serie elektrisch verschieden empfindlich sind und demgemäß ihr Träger, das positive Atomion, für verschiedene Geschwindigkeiten optisch frei wird.

Einfluß der Absorption und Zerstreuung auf den bewegten Streifen. — In dem bewegten Streifen entfällt auf jede vorkommende Geschwindigkeit v eine gewisse Lichtintensität I, es ist diese eine Funktion der Geschwindigkeit $I = F(v)$. Diese Funktion ist nach

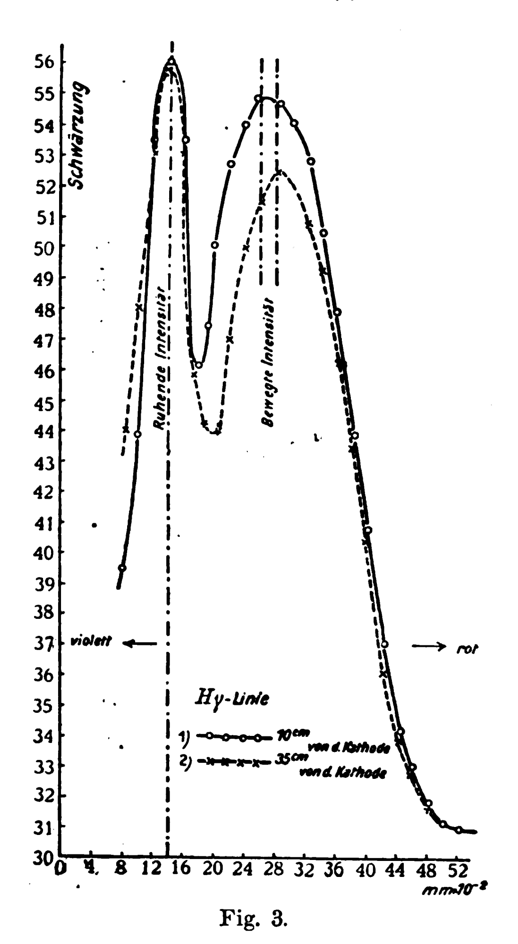


Fig. 3.

den obigen Darlegungen proportional der Zahl n der Träger der bewegten Intensität im Gesichtsfeld und außerdem proportional einer Geschwindigkeitsfunktion $f(v)$, welche für den einzelnen Träger die mittlere Intensität der Stoßerregung für eine jede Geschwindigkeit mißt; es ist also $I = n \cdot f(v)$. n ist selbst eine Funktion der Geschwindigkeit, da ja die Zahl der Linienträger gleicher Geschwindigkeit im allgemeinen

für verschiedene Geschwindigkeiten verschieden groß ist. Die Funktion $n(v)$ hängt nun von einer Reihe von Parametern ab. So wird sie beeinflußt von der Dämpfung der Kanalstrahlen durch die Zusammenstöße mit den ruhenden Gasmolekülen, diese Dämpfung führt schließlich zur Stillegung oder Absorption der Kanalstrahlen im durchlaufenen Gas. Nun nimmt die Absorption der Kanalstrahlen ab mit wachsender Geschwindigkeit. Läßt man also ein Bündel verschieden schneller Strahlen eine längere Strecke in einem Gas zurücklegen, so ist am Ende der Strecke das Verhältnis der Zahl der schnelleren Strahlen zu derjenigen der langsameren größer als am Anfang der Strecke. In dem bewegten Streifen des Kanalstrahlenbündels am Ende der absorbierenden Strecke ist darum die Intensität der großen Geschwindig-

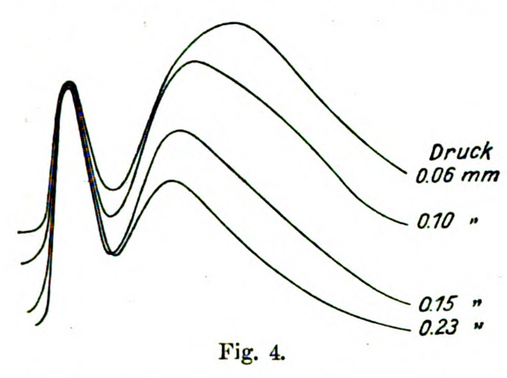


Fig. 4.

keiten im Verhältnis zu derjenigen der kleinen größer als in dem bewegten Streifen aus dem Anfang der Strecke. Ein Beispiel hierfür gibt Fig. 3 nach Wilsar (142a). Sie wurde an Wasserstoff-Kanalstrahlen erhalten, wenn die Kanalstrahlen unter einer Neigung von 45⁰ gegen die Sehachse von dem Beobachter fortliefen. Wie man sieht, ist in 35 cm Abstand von der Kathode die bewegte Intensität der schnellsten Strahlen nur wenig kleiner als 25 cm weiter vorne in 10 cm Abstand; dagegen haben die langsamen Strahlen erheblich an Intensität abgenommen, auch ist der Intensitätshöchstwert nach größeren Geschwindigkeiten gerückt. Ähnliche Beobachtungen machte E. Wagner (132).

Die Absorption der Kanalstrahlen nimmt zu mit wachsendem Gasdruck. Aus diesem Grund ändert sich das Verhältnis der Zahl der schnellen Kanalstrahlen zu derjenigen der langsameren mit dem Drucke, indem es wächst, wenn dieser abnimmt. Ein Beispiel hierfür gibt Fig. 4, die nach einer Figur von R. v. Hirsch (30a) gezeichnet ist. Sie

stellt den Doppler-Effekt an Wasserstoff-Kanalstrahlen für den Fall dar, daß sie in der Sehachse dem Beobachter sich näherten. Der Kathodenfall betrug bei allen vier Aufnahmen 2200 Volt, der Druck dagegen hatte den neben einer jeden Kurve verzeichneten Wert.

Hierzu muß bemerkt werden, daß bei diesen Beobachtungen nicht allein von Kurve zu Kurve die Absorption der Kanalstrahlen auf ihrem Wege hinter der Kathode variierte, sondern überdies wahrscheinlich auch das Verhältnis der Zahl der Atomionstrahlen n_p zu derjenigen der Quantenpaar- und Atomstrahlen n_n gleicher Geschwindigkeit, da n_p/n_n wohl eine Funktion des Gasdruckes und der Geschwindigkeit ist. Auch hängt wohl die Verteilung aller Strahlen auf die möglichen Geschwindigkeiten beim Austritt aus dem Spannungsabfall vor der Kathode von dem Gasdruck ab. Beobachtungen, welche diese Zusammenhänge aufklären, besitzen wir noch nicht. Indes ist immerhin zu vermuten, daß der Unterschied der Intensitätsverteilungen der Kurven in Fig. 4 in erster Linie auf die Wirkung der Absorption zurückzuführen ist.

Neben der Absorption hat die Zerstreuung der Kanalstrahlen einen bedeutsamen Einfluß auf die Intensitätsverteilung in ihrem bewegten Streifen. Es kann ja außer der Verminderung der kinetischen Energie eines Kanalstrahls beim Zusammenstoß mit einem ruhenden Gasmolekül auch eine Ablenkung des Strahles aus seiner ursprünglichen Achse erfolgen und diese Ablenkung kann schon bei einem einzigen Zusammenstoß oder nach einer Reihe von Zusammenstößen so groß werden, daß sich die Geschwindigkeitsachse des Kanalstrahls senkrecht zu ihrer ursprünglichen Lage stellt. Ja die Ablenkung kann so groß werden, daß der Kanalstrahl sogar eine Geschwindigkeitskomponente entgegengesetzt seiner ursprünglichen Richtung annimmt; es ist dann eine Reflexion des Kanalstrahls an einem ruhenden Gasmolekül eingetreten. Daß in der Tat eine Reflexion von Kanalstrahlen an Gasmolekülen möglich ist, läßt sich aus der Erscheinung folgern, daß Wasserstoff-Kanalstrahlen an Glas reflektiert werden. Diese Erscheinung wurde zuerst von W. Hermann und S. Kinoshita (29), mir und W. Steubing (118) mit Hilfe des Doppler-Effektes nachgewiesen, später von H. Wilsar (142a) und E. Wagner (133) eingehend untersucht. Sie wurde bis jetzt erst für den Fall festgestellt, daß Wasserstoff-Kanalstrahlen auf schwerere Atome auffallen; eine Reflexion von Sauerstoff-, Aluminium- oder Quecksilberkanalstrahlen an Glas (99) wurde bis jetzt noch nicht beobachtet. Und dies ist auch zu erwarten; denn die Reflexion eines Kanalstrahls erfolgt zweifellos an einem einzelnen Atom, es wird darum für sie das

Verhältnis der Massen des Kanalstrahls und des gestoßenen Atoms maßgebend sein. Und nach den Gesetzen des elastischen Stoßes ist zu erwarten, daß wohl ein stoßendes bewegtes Atom an einem erheblich schwereren Atom, aber nicht dieses an jenem reflektiert wird. Wie an den einzelnen Atomen einer festen Wand müssen darum Kanalstrahlen an den einzelnen Atomen eines von ihnen durchlaufenen Gases um so mehr reflektiert oder allgemeiner um so mehr zerstreut werden, je größer die Masse des ruhenden Gasatoms im Verhältnis zu derjenigen des Kanalstrahlenteilchens ist.

Die Ablenkung der Kanalstrahlen aus ihrer ursprünglichen Richtung bei der Zerstreuung hat folgende Wirkung auf den bewegten Streifen für den Fall, daß die Achse des Kanalstrahlenbündels mit der Sehachse zusammenfällt und die Kanalstrahlen ursprünglich auf den Beobachter zulaufen. Während bei Abwesenheit der Zerstreuung, also bei dauernder Parallelität aller Kanalstrahlen, für einen ihnen entgegenblickenden Beobachter die Geschwindigkeiten im bewegten Streifen ihrer Größe nach säuberlich nebeneinander gereiht sind, ist dies nicht mehr bei Zerstreuung, also bei ungeordneter Stellung der Achsen der einzelnen Kanalstrahlen zur Sehachse der Fall. Für die Verschiebung der von ihnen emittierten Linien kommt ja lediglich die Geschwindigkeitskomponente $v \cos \alpha$ in der Sehachse (α Winkel zwischen Sehachse und Geschwindigkeitsachse) in Betracht. Ist darum α von Strahl zu Strahl verschieden, so lagern sich bei gleicher Geschwindigkeit ihre bewegten Linien nicht übereinander, sondern nehmen verschiedene Stellen im bewegten Streifen an. Und da außerdem verschiedene Werte von v in einem Kanalstrahlenbündel vorkommen, so werden durch die Zerstreuung die bewegten Linien verschiedener Geschwindigkeiten im bewegten Streifen durcheinander gemischt; die Erscheinung des Intensitätsminimums zwischen ruhender Linie und bewegtem Streifen verschwindet und Besonderheiten der Teilchenzahlverteilung $n(v)$ können sich nicht mehr in der Intensitätsverteilung des bewegten Streifens ausdrücken; alle solche Feinheiten werden in diesem verwischt.

Den Einfluß der Zerstreuung auf die Intensitätsverteilung im bewegten Streifen kann man einmal in der Weise zeigen, daß man den Doppler-Effekt leichter Kanalstrahlen, etwa der Wasserstoff-Kanalstrahlen, erstens für ihren Verlauf in ihrem eigenen Gas (reinen Wasserstoff), zweitens für ihren Verlauf in einer Mischung aus ihrem eigenen Gas und einem schwereren fremden Gas aufnimmt. Eingehende derartige Beobachtungen hat B. Strasser (123, 124) an Wasserstoff-Kanalstrahlen (2600 Volt Kathodenfall) angestellt. Fig. 5 teilt das von ihm für reinen Wasser-

stoff erhaltene Bild der Linie H_γ mit (links ruhende Linie, rechts bewegter Streifen), Fig. 6 das Linienbild für 1 H_2 + 0,5 N_2, Fig. 7 dasjenige für 1 H_2 + 2 N_2. Die Deutung (83) der Unterschiede der Intensitätsverteilungen der drei Linienbilder auf Grund der oben gegebenen Darlegungen über den Einfluß der Zerstreuung liegt auf der Hand.

Diesen Einfluß kann man sodann auch in der Weise zeigen, daß

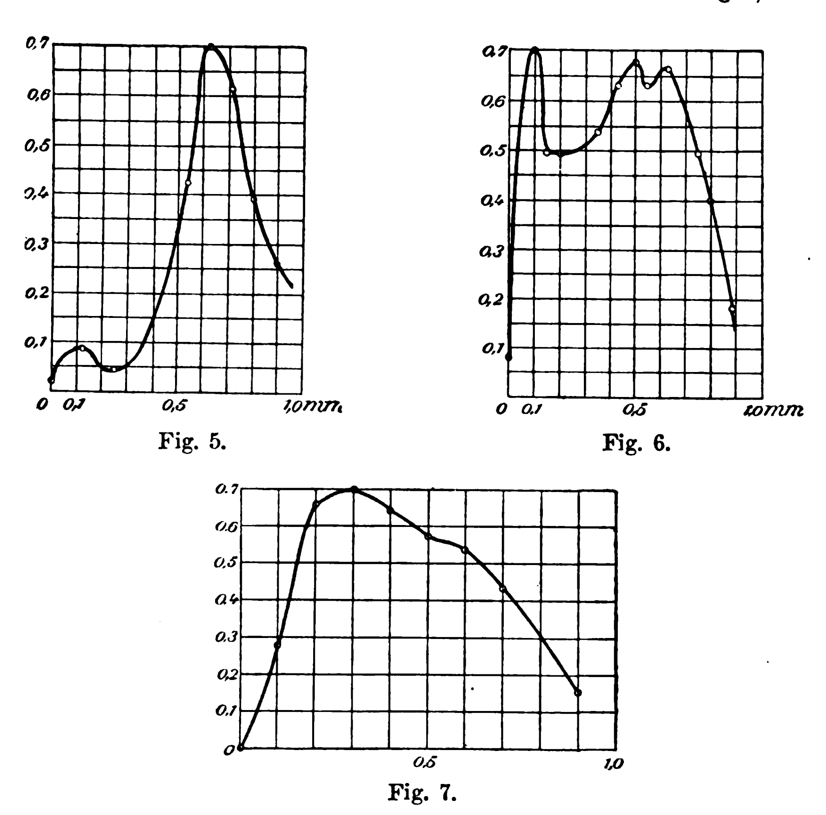


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

man schwere Kanalstrahlen einerseits im eigenen schweren Gas (erhebliche Zerstreuung), andererseits in einem leichteren Gas (geringe Zerstreuung), z. B. in Wasserstoff oder Helium verlaufen läßt. Derartige Beobachtungen haben ich und H. Kirschbaum (113) mitgeteilt. Fig. 8 läßt den Unterschied der Intensitätsverteilungen im bewegten Streifen einer Linie der Sauerstoff-Kanalstrahlen bei erheblicher Zerstreuung (Verlauf in O_2) und bei geringer Zerstreuung (Verlauf in He) deutlich erkennen. Im zweiten Fall sind die großen Geschwindigkeiten

mit viel größerer Lichtintensität vertreten, das Intensitätsmaximum im bewegten Streifen liegt bei einer größeren Geschwindigkeit. Und zudem treten bei geringer Zerstreuung deutlich zwei Wendepunkte und somit drei Geschwindigkeitsintervalle an der Verteilungskurve hervor, Feinheiten, welche bei stärkerer Zerstreuung (Verlauf in O_2) fehlen. Will man demnach den bewegten Streifen einer Linie von Kanalstrahlen gut entwickelt mit etwaigen Feinheiten erhalten, so muß man die Strahlen in einem wenig zerstreuenden Gas (H_2, He) verlaufen lassen.

In den vorstehenden Beobachtungen ist neben der Zerstreuung zweifellos auch die Absorption von Einfluß auf die Intensitätsverteilung

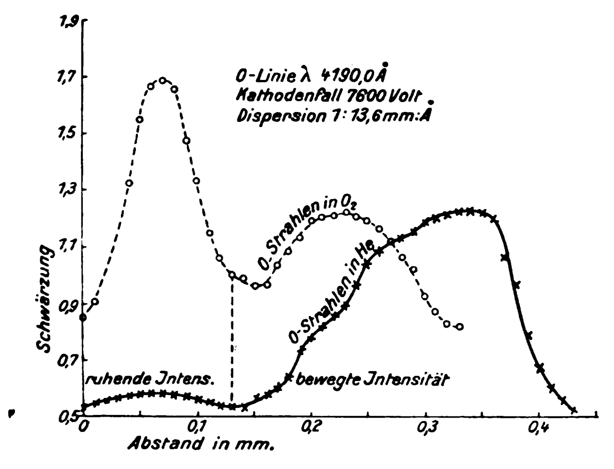


Fig. 8.

und die Abhängigkeit des Verhältnisses n_p/n_n (Zahl der Atomionstrahlen zur Zahl der übrigen Strahlen). Immerhin aber dürfte die Zerstreuung diejenige Wirkung sein, welche in erster Linie die gekennzeichneten Unterschiede bedingt.

6. Abhängigkeit der bewegten Intensität von der Zahl der Atomionstrahlen.

Wenn wirklich, wie in Abschnitt 4 dargelegt worden ist, die optisch freien positiven Atomionen die Träger von Linien mit intensivem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt sind, so muß das Verhältnis der Zahl der Atomionstrahlen zur Zahl der übrigen Strahlen von großem Ein-

fluß auf den bewegten Streifen sein und es läßt sich die Richtigkeit jener Voraussetzung an mehreren Folgerungen experimentell prüfen.

Es sei n_p die momentane Zahl der Strahlen optisch freier positiver Atomionen im Gesichtsfeld eines den Kanalstrahlen entgegenblickenden Beobachters, n_n sei die momentane Zahl der übrigen Strahlen (neutrale Atom-, Quantenpaarstrahlen und negative Strahlen), welche mit den Atomionstrahlen im Gleichgewicht wechselseitiger Umwandlung stehen. Es ist dann unter sonst gleichen Umständen die bewegte Intensität um so größer, je größer das Verhältnis n_p/n_n ist, je länger also die Kanalstrahlen auf ihrem Wege durch ein Gas im Zustand optisch freier positiver Atomionen sich befinden, je öfter sie also aus Zusammenstößen mit ruhenden Gasmolekülen als elektrisch freie positive Atomionen hervorgehen oder sie als solche überdauern, wobei mit der Zahl der elektrisch freien auch diejenige der elektrisch unfreien optisch freieren positiven Atomionen zunimmt. Man kann nun das Verhältnis n_p/n_n für die Kanalstrahlen eines Elements verändern, indem man sie in einem geeignet gewählten Gas eines anderen Elements verlaufen läßt oder sie in einer Mischung aus dem eigenen und einem fremden Gas erzeugt und verlaufen läßt. Es lassen sich, wie ich es zuerst im Falle des Heliums (110) zeigte, zu diesem Zweck folgende Überlegungen anstellen.

Um n_p/n_n zu vergrößern, kann man die Kanalstrahlen eines Elements, die beim Verlauf im eignen Gas ein kleines Verhältnis n_p/n_n und somit eine geringe bewegte Intensität haben, in einem Gas verlaufen lassen, dessen Moleküle die Neigung haben, fremde negative Elektronen sich anzulagern. Im Zusammenstoß eines neutralen Kanalstrahls mit einem solchen elektronegativen Molekül bei der Relativbewegung raubt dieses darum häufig jenem ein negatives Elektron und macht ihn so zu einem positiven Strahl und bei Zusammenstößen eines positiven Strahles mit elektronegativen Molekülen geben diese in zahlreichen Fällen kein negatives Elektron an jenen ab, lassen ihn also als positiven Strahl weiterlaufen.

Diesen Gedanken haben ich, A. Fischer und H. Kirschbaum (110) auf Grund der vorstehenden Überlegungen im Falle der Helium-Kanalstrahlen verwirklicht. Erzeugt man diese Strahlen in reinem Helium und läßt sie in diesem Gas verlaufen, so nimmt der bewegte Streifen der *He*-Linien nur eine geringe Breite und Intensität an. Mischt man dagegen dem Helium ein elektronegatives Gas, z. B. etwas Sauerstoff oder Joddampf bei, und läßt sie in diesem Gemisch vor der Kathode entstehen und hinter ihr verlaufen, so erscheinen die Kanalstrahlen-

bilder der *He*-Linien erheblich geändert. Dies läßt der Vergleich der Kurven in Fig. 9 (reines *He*) mit denjenigen in Fig. 10 ($He + x\,O_2$, $He + x\,I_2$) auf den ersten Blick erkennen. Bei der angewandten Dispersion erscheint in $He + x\,O_2$ trotz der stärkeren Zerstreuung ein Intensitätsminimum, während es für reines *He* fehlt; zudem ist die größte Verschiebung, also die größte Kanalstrahlengeschwindigkeit in jenem Falle erheblich größer als für reines *He*, trotzdem in beiden Aufnahmen der Kathodenfall V gleich war. Die Beimischung eines elektronegativen Gases zu *He* vergrößert also beträchtlich die Geschwindigkeit der *He*-Kanalstrahlen. Diese Erscheinung läßt nun folgende Deutung zu. Wie die Kanalstrahlen auf ihrem Wege im Gas hinter

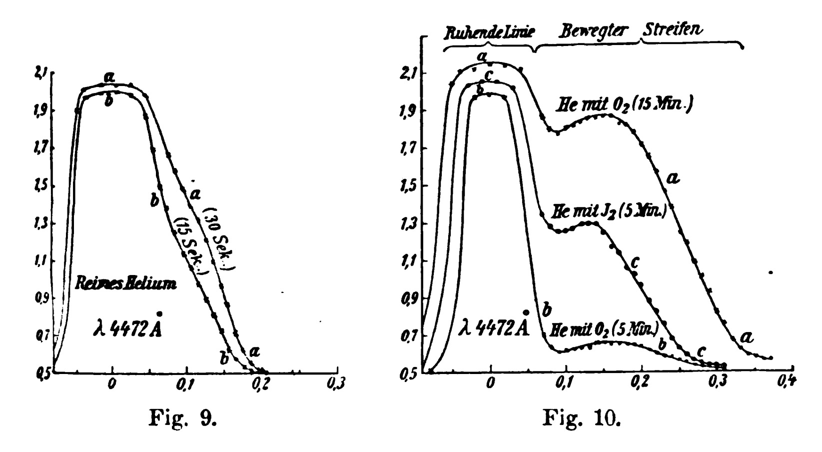


Fig. 9. Fig. 10.

der Kathode Umladungen erfahren und bald positiv, bald neutral sind, so sind sie auch auf ihrem Wege vor der Kathode, während sie den Kathodenfall V durchlaufen, infolge der Umladungen bei Zusammenstößen eine gewisse Zeit und darum auf einer gewissen Wegstrecke positiv geladen und werden dann beschleunigt, während der übrigen Zeit und auf der übrigen Wegstrecke vor der Kathode dagegen sind sie neutral und werden dann nicht beschleunigt. Je länger nun die Wegstrecke vor der Kathode ist, welche die Kanalstrahlen in positivem Zustande durchlaufen, desto größer werden ihre Geschwindigkeiten, mit denen sie hinter der Kathode weiterlaufen. Da die Beimischung eines elektronegativen Gases zu Helium die Geschwindigkeit der *He*-Kanalstrahlen fast auf das Doppelte ihrer Werte in reinem *He* vergrößert, so sind sie auf ihrem Wege vor der Kathode in $He + x\,O_2$ unter den gewählten Versuchsbedingungen angenähert doppelt so lange Zeit positiv

geladen als in reinem *He*. Und demnach ist auch die Zahl der positiven *He*-Strahlen im Verhältnis zu den neutralen Strahlen in $He + x\,O_2$ etwa doppelt so groß als ihre Zahl in reinem *He*; dies gilt sowohl für die Strahlen vor als für diejenigen hinter der Kathode. Und was für die Zahl der elektrisch freien positiven Atomionstrahlen gilt, darf auch für die elektrisch unfreien optisch freien positiven Atomionstrahlen gefolgert werden. Und so dürfen wir es als festgestellt betrachten, daß die Beimischung eines elektronegativen Gases zu Helium die Zahl n_p der positiven *He*-Atomionstrahlen im Verhältnis zu der Zahl n_n der übrigen *He*-Strahlen (neutrale Quantenpaar-, Atomstrahlen) vergrößert und daß das Verhältnis n_p/n_n unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen in $He + x\,O_2$ ungefähr zweimal größer war als in reinem *He*.

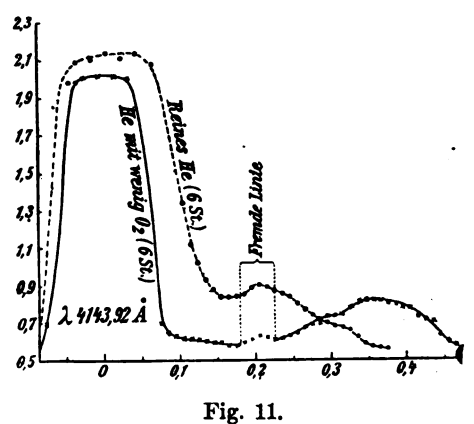


Fig. 11.

Außer der Vergrößerung der Geschwindigkeiten und des Verhältnisses n_p/n_n hatte nun die Beimischung von O_2 zu *He* noch eine erhebliche Vergrößerung der bewegten Intensität bezogen auf die gleiche Zahl aller *He*-Strahlen zur Folge. Dies kann aus der Fig. 11 gefolgert werden. Für beide Kanalstrahlenbilder hatten der Kathodenfall und die Belichtungsdauer dieselben Werte. Ebenso waren gemäß der Figur die bewegten Intensitäten in beiden Fällen I_r reines Helium, I_m Mischung angenähert gleich groß und somit angenähert auch die Zahlen ihrer Träger in den zwei Fällen. Dagegen war die Zahl aller *He*-Strahlen in der Mischung $(n_p + n_n)_m$ erheblich kleiner als die Zahl $(n_p + n_n)_r$ in reinem *He*. Denn in der Mischung wurden neben *He*-Strahlen auch reichlich *O*-Strahlen gebildet, wie dies auf Grund der kleineren Ionisierungsspannung des Sauerstoffs zu erwarten war und auch das Auf-

treten intensiver Doppler-Effekte an den Linien der O-Kanalstrahlen auf den Spektrogrammen bestätigte. Da nun die Stromstärke in den beiden Fällen nahezu gleich war, so war die Zahl der He-Kanalstrahlen in reinem He angenähert gleich der Zahl der He- und O-Strahlen in der Mischung und somit für die He-Strahlen $(n_p + n_n)_m$ erheblich kleiner als $(n_p + n_n)_r$. Aus $I_r = I_m$ und $(n_p + n_n)_r > (n_p + n_n)_m$ folgt somit

$$\frac{I_r}{(n_p + n_n)_r} < \frac{I_m}{(n_p + n_n)_m}$$

Die Vergrößerung des Verhältnisses $I/(n_p + n_n)$ durch die Beimischung von Sauerstoff ist gemäß dem Vorstehenden von einer Vergrößerung des Verhältnisses n_p/n_n begleitet; angenäherte Gleichheit von I_r und I_m und somit der Zahlen ihrer Träger konnte deshalb nur dadurch möglich werden, daß außer den Ungleichungen $(n_p + n_n)_r > (n_p + n_n)_m$ und $\left(\frac{n_p}{n_n}\right)_m > \left(\frac{n_p}{n_n}\right)_r$ die angenäherte Gleichung $(n_p)_r = (n_p)_m$ bestand. Aus der Zunahme der bewegten Intensität bei Zunahme des verhältlichen Anteils der positiven Atomionstrahlen an einem Kanalstrahlenbündel dürfen wir somit folgern, daß die Träger der bewegten Intensität die positiven Atomionstrahlen sind.

Die obigen Beobachtungen und die vorstehende Beweisführung sind von so grundsätzlicher Bedeutung, daß es wünschenswert erscheint, sie durch weitere ähnliche Versuche zu stützen. Zu diesem Zweck soll zunächst die allgemeine Erscheinung der Umladung bei der Relativbewegung zweier Atomarten in der Kanalstrahlung klar beleuchtet werden.

In dem eben behandelten Einzelfalle hatte eine Relativbewegung von Heliumatomen und Sauerstoff- oder Jod-Molekülen statt. Diese haben elektronegativen Charakter, Helium ist weder elektropositiv noch elektronegativ, es ist ja chemisch träge oder nullwertig. Wie nun die Beobachtungen an dem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt lehrten, lädt sich das nullwertige Element bei der Relativbewegung zu elektronegativen Molekülen in Kanalstrahlen-Zusammenstößen stärker positiv als bei der Relativbewegung zu nullwertigen Molekülen (Helium). So dürfte folgender allgemeine Satz gültig sein. Bei der Relativbewegung einer Atomart A_1 zu einer Atomart A_2 lädt sich in Kanalstrahlen-Zusammenstößen die elektropositivere Atomart überwiegend positiv, die elektronegativere Atomart überwiegend negativ; oder mit anderen Worten, Kanalstrahlen einer nullwertigen oder elektropositiven Atomart laden sich in größerer Zahl positiv bei Bewegung in einem elektronegativen

Gas als bei Bewegung im eigenen Gas und Kanalstrahlen einer elektronegativen Atomart laden sich bei Bewegung in einem elektropositiven Gas stärker negativ als bei Bewegung im eigenen Gas. Eine Bestätigung dieses allgemeinen Satzes enthält der oben behandelte Fall der Bewegung von *He*-Kanalstrahlen in Helium und in Sauerstoff. Weitere noch überzeugendere Beobachtungen, welche Einzelfälle jenes Satzes darstellen, verdanken wir W. Wien[1]). Er zeigte mit Hilfe der elektromagnetischen Analyse, daß *H*-Kanalstrahlen (elektropositiv) sich stärker in dem elektronegativen Sauerstoff positiv laden als bei Bewegung in Wasserstoff (elektropositiv). Umgekehrt laden sich die elektronegativen *O*-Kanalstrahlen, wie er fand, in dem elektropositiven Wasserstoff und noch mehr in dem elektropositiveren Quecksilberdampf stärker negativ als in Sauerstoff (elektronegativ). Ebenso laden sich die schwach elektropositiven Stickstoff-Kanalstrahlen in Sauerstoff in größerer Zahl positiv als in Stickstoff.

Die vorstehende allgemeine Erscheinung läßt sich auch so formulieren und verstehen, daß bei Zusammenstößen zwischen elektronegativen und elektropositiven Atomen in der Kanalstrahlung aus dem Kampf um die oberflächlichen abtrennbaren Elektronen die elektronegativen Atome zahlreicher als Sieger mit negativen fremden Elektronen negativ geladen, die elektropositiven Atome unter Verlust eigener Elektronen positiv geladen hervorgehen. Nach dieser Feststellung können wir wieder zu dem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zurückkehren und folgende Vorhersage machen. Wie im Falle der *He*-Kanalstrahlen das Verhältnis der Zahl der Atomionstrahlen zu derjenigen der übrigen Strahlen (n_p/n_n) und gleichzeitig die Intensität des bewegten Streifens durch die Beimischung eines elektronegativen Gases zu reinem Helium zunimmt, so muß für *H*-Kanalstrahlen jenes Verhältnis und die bewegte Intensität kleiner sein, wenn sie in dem stark elektropositiven *Hg*-Dampf verlaufen, als wenn sie mit den weniger elektropositiven H_2-Molekülen zusammenstoßen, also im eigenen Gas verlaufen. Eine derartige Beobachtung hat nun bereits H. Wilsar (142a) gemacht, allerdings ohne von der vorstehenden Überlegung auszugehen oder sie zu ihrer Deutung heranzuziehen. Daß Wasserstoff-Kanalstrahlen an den Serienlinien dieses Elements einen intensiven bewegten Streifen liefern, ist seit der ersten Beobachtung des Kanalstrahlen-Doppler-Effekts immer wieder bestätigt worden. Wilsar ließ nun *H*-Kanalstrahlen in *Hg*-Dampf verlaufen; obwohl dieser von ihnen zu intensiver Emission seiner ruhenden Linien

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **33**, 871, 1910.

veranlaßt wurde, obwohl also die Zahl und Geschwindigkeit der *H*-Kanalstrahlen im *Hg*-Dampf einen beträchtlichen Wert hatten, erschienen die bewegten Streifen der Wasserstofflinien nicht einmal in Andeutung selbst bei langer Belichtungsdauer. Es wird also, wie vorausgesagt, die bewegte Intensität der Wasserstoff-Serienlinien zusammen mit dem Verhältnis n_p/n_n beträchtlich verkleinert beim Übergang von dem Strahlen-Verlauf in Wasserstoff zu demjenigen in *Hg*-Dampf. Man darf darum in dieser Erscheinung einen neuen Beweis für unsere Folgerung erblicken, daß die Träger derjenigen Linien, welche intensiv den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zeigen, positive Atomionen sind. Jene Beobachtung Wilsars ist unvereinbar mit der Annahme, daß die Träger der bewegten Intensität der *H*-Strahlen neutrale Atomstrahlen sind. Denn diese müssen bei der Bewegung im *Hg*-Dampf zum Unterschied von den positiven Strahlen in reichlicher Zahl vorhanden sein. Wie nämlich W. Wien[1]) gezeigt hat, findet an *H*-Kanalstrahlen in *Hg*-Dampf eine intensive Umladung statt; diese kann nach den gemachten Darlegungen nur zwischen neutralen und negativen *H*-Strahlen erfolgen.

Eine besonders in die Augen springende Bestätigung des oben abgeleiteten Satzes muß der Fall bieten, daß stark elektropositive Kanalstrahlen in einem stark elektronegativen Gas verlaufen. Am meisten elektropositiv sind die Alkalien und alkalischen Erden, am meisten elektronegativ die Halogene. Man kann vorhersagen, daß die Kanalstrahlen der Alkalien und alkalischen Erden in einer Mischung von Brom- oder Joddampf mit dem ebenfalls elektronegativen Wasserdampf praktisch ausschließlich aus positiv geladenen Strahlen ohne merklichen Zusatz neutraler Strahlen bestehen und an ihren Serienlinien eine außerordentlich intensive bewegte Intensität aufweisen. Diese Vorhersage wird durch Beobachtungen von E. Gehrcke und O. Reichenheim (19, 20, 60) in der Tat vollauf bestätigt. Diese Beobachter stellten sich Kanalstrahlen jener Art in der Form sogenannter Anodenstrahlen her, indem sie positive Metallionen, die aus einem Anodensalz frei wurden, von einem beträchtlich großen Anodenfall beschleunigen ließen. Die Gasatmosphäre, in der die so erzeugten Anodenstrahlen verliefen, bestand aus Wasserdampf, Brom- oder Joddampf, die durch Zersetzung des anodischen Salzes entwickelt wurden.

Um die Mitteilungen von Gehrcke und Reichenheim über die magnetische Ablenkung ihrer Strahlen quantitativ voll würdigen zu können, wollen wir uns an diese Erscheinung bei den *H*-Kanalstrahlen

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. **39**, 519, 1912.

in Wasserstoff erinnern. Erfolgt die magnetische Ablenkung der *H*-Kanalstrahlen bei sehr kleinem Gasdruck, so werden sie, gemessen nach ihrer kinetischen Energie, in ein Bündel neutraler und ein sehr viel schwächeres Bündel positiver Strahlen zerlegt. Zwischen beiden Bündeln ist eine strahlenfreie Lücke, der Fluoreszenzfleck der neutralen Strahlen auf einem Schirm (Glaswand) ist durch einen dunklen Raum von dem Fluoreszenzfleck der positiven Strahlen getrennt. Wird der Wasserstoffdruck größer, so verbreitert sich der Fluoreszenzfleck der positiven Strahlen mehr und mehr nach dem neutralen Fleck zu und fließt schließlich mit ihm zusammen; dies kommt bekanntlich daher, daß ein Teil der Strahlen nur einen Teil des Weges im Magnetfeld positiv geladen, den übrigen Teil ungeladen zurücklegt. Das Auftreten des neutralen Fluoreszenzfleckes bei niedrigem Druck, das Zusammenwachsen des positiven Fleckes mit dem neutralen bei höherem Druck ist also ein Beweis dafür, daß die neutralen Strahlen in merklichem Betrage neben den positiven Strahlen in einem Kanal- oder Anodenstrahlenbündel vertreten sind.

Über die magnetische Ablenkung der Anodenstrahlen von Alkalien und alkalischen Erden macht nun O. Reichenheim (60) folgende Mitteilung: „Bei den bisher untersuchten Anodenstrahlen dagegen wird das ganze leuchtende Bündel abgelenkt; es wird dabei zwar verbreitert, aber ein unablenkbarer Strahl, der auf Teilchen schließen ließe, welche auf ihrem ganzen Wege ungeladen sind, ist nicht bemerkt worden.“ Und es fehlt bei diesen Anodenstrahlen nicht allein der neutrale Fluoreszenzfleck, sondern überdies war der Fleck der positiven Strahlen in den meisten Fällen nicht merklich nach dem Ort des neutralen Fleckes zu verbreitert. Gehrcke und Reichenheim (19) ließen nämlich die Anodenstrahlen durch ein 4 cm langes transversales Magnetfeld laufen und maßen am Ende dieses Weges die bewirkte Ablenkung der am wenigsten abgelenkten oder steifsten Strahlen. Als sie dann aus dieser Ablenkung und aus dem Anodenfall für *Na*-Strahlen die spez. Ladung e/m berechneten, erhielten sie einen Wert, wie er für ein Na^+-Ion zu erwarten ist. Es kann also in diesem Falle während des Weges im Magnetfeld nicht an einer merklichen Zahl von Strahlen eine Umladung stattgefunden haben, ebensowenig als die dauernd neutral bleibenden Strahlen (unabgelenkten Strahlen) in merklicher Zahl vorhanden waren. Wäre die Zahl der neutralen oder der im Magnetfeld sich umladenden Strahlen nur $1/_{20}$ der Zahl der gesamten Strahlen gewesen, so hätten Gehrcke und Reichenheim einen neutralen Fleck oder eine nach ihm zielende Verbreiterung des posi-

tiven Fleckes wahrgenommen. Das gleiche gilt für die von ihnen untersuchten *Sr*-Strahlen; auch bei ihnen fehlte die Verbreiterung des positiven Fleckes. Im Falle der *Li*-Strahlen erhielten sie für die Hauptintensität die spez. Ladung des Li^+-Ions; doch trat in diesem Falle eine geringe Verbreiterung des positiven Fleckes ein. Aber diese war nur gering, sie erhielten nämlich für die am wenigsten abgelenkten Strahlen als scheinbare spez. Ladung nur den halben Wert des Li^+-Ions. Also auch in diesem Falle kann die Zahl der im Feld sich umladenden Strahlen und noch weniger diejenige der dauernd neutralen Strahlen nicht größer als $^1/_{10}$ der Zahl der gesamten Strahlen gewesen sein. Übereinstimmend mit der obigen Vorhersage bestanden also unter den von Gehrcke und Reichenheim gewählten Bedingungen die Anodenstrahlen der Alkalien und alkalischen Erden praktisch lediglich aus elektrisch freien positiven Atomionstrahlen, im Verhältnis zu ihnen war die Zahl der sich umladenden oder dauernd neutralen Strahlen nicht merklich. Daß überhaupt keine neutralen Strahlen unter ihnen vorkommen, soll damit selbstverständlich nicht behauptet werden; das Entscheidende aber ist die quantitative Seite, das Verhältnis der Zahl der positiven zu derjenigen der neutralen Strahlen.

Nun haben Gehrcke und Reichenheim (19, 60) an den von ihnen untersuchten Anodenstrahlen von Alkalien (*Li*, *Na*) und alkalischen Erden (*Ca*, *Sr*) den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt bei den Serienlinien dieser Elemente beobachtet. Wurden die bewegten Streifen dieser Linien von den neutralen oder von den positiven Strahlen zur Emission gebracht? Da man nicht behaupten kann, daß überhaupt keine neutralen Strahlen unter den gewählten Versuchsbedingungen vorkommen, so kann man, wie es zunächst scheinen mag, immer noch an der Hypothese festhalten, daß auch in diesem Falle die neutralen Strahlen die Träger der bewegten Streifen gewesen seien. Diese Meinung muß aber gegenüber den quantitativen Verhältnissen aufgegeben werden. Man mache sich nämlich folgende Verhältnisse klar. Im Falle der Wasserstoff-Kanalstrahlen muß man bei einer Stromstärke von etwa 10 Milliamp. und einem Kathodenfall von 2000 Volt, um die bewegten Streifen deutlich zu erhalten, selbst dann etwa 4 Stunden belichten, wenn die Öffnung eines Gitters von 1 m Radius, wie es Reichenheim anwandte, mit dem Kanalstrahlenlicht ganz gefüllt ist. Nun hat Reichenheim den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt an *Sr*- und *Ca*-Linien in der zweiten Gitterordnung bei einer Stromstärke von nur 0,6 Milliamp. (Anodenfall 2000 Volt) nach etwa 4 Stunden Belichtungsdauer bereits deutlich erhalten und dabei war der geringen Dicke des Anodenstrahlbündels

wegen die Gitteröffnung zweifellos nur zu einem kleinen Teile gefüllt. Selbst wenn man annimmt, daß die Anodenstrahlen bis zu 90 Proz. Träger von Serienlinien waren, muß derjenige, welcher Erfahrung auf diesem Gebiet besitzt, erstaunt sein, daß Reichenheim die bewegten Streifen in merklicher Intensität erhielt. Man versteht dieses Verhältnis zu dem Falle der H-Kanalstrahlen nur dann, wenn man berücksichtigt oder folgert, daß bei diesen der Anteil der Träger der bewegten Streifen an der Zahl der gesamten Strahlen zumeist weniger als 20 Proz. beträgt. Ganz unzulässig muß die Annahme erscheinen, daß im Falle der Anodenstrahlen, deren Gesamtzahl ohnedies klein ist, die neutralen Strahlen, deren Anteil weniger als 5 Proz. beträgt, die Träger der verhältlich so intensiv bewegten Streifen sein könnten. Zulässig ist nur die von vornherein naheliegende Deutung, daß die Träger der bewegten Streifen der Anodenstrahlen von Alkalien und alkalischen Erden die Strahlen elektrisch freier positiver Atomionen sind, aus denen hauptsächlich die Anodenstrahlen bestehen. Und so liefern die mitgeteilten Beobachtungen an den Anodenstrahlen einen besonders kräftigen Beweis dafür, daß wenigstens bei den Alkalien und alkalischen Erden die Träger von Linien mit intensivem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt positive Atomionen sind.

Im Vorstehenden ist die Abhängigkeit der bewegten Intensität von dem Verhältnis n_p/n_n unter dem Gesichtspunkt der Frage nach den Trägern der bewegten Linienstreifen behandelt worden, derjenigen Frage, die ja den Gegenstand des vorliegenden Berichtes bildet. Die bewegte Intensität im Kanalstrahlen-Doppler-Effekt ist noch unter anderen Gesichtspunkten Gegenstand von Untersuchungen gewesen; da diese indes nur lose mit dem Gegenstand dieses Berichtes zusammenhängen, so seien sie nur im Vorbeigehen erwähnt. So ist das Verhältnis der bewegten zu der ruhenden Intensität untersucht und behandelt worden, einmal in Abhängigkeit von Beimischungen des die Kanalstrahlen bildenden Gases (B. Strasser (123, 124), J. Stark und H. Kirschbaum (113)), ferner in Abhängigkeit von einem ablenkenden magnetischen Feld (H. Baerwald (1, 2), J. Stark (86, 87), H. Wilsar (142a), L. Vegard (129)), endlich in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen und von dem Gasdruck (L. Vegard (129), J. Stark (92)). Auch wurde die Intensitätsverteilung in der Serie der H-Kanalstrahlen mehrfach untersucht und diskutiert (J. Stark und W. Steubing (117), F. Lunkenheimer (46, 47), J. Stark (90, 92), L. Vegard (129, 130, 131)); hierbei dürfte die von mir später (106) aufgefundene Erscheinung des Abklingens der Lichtemission entlang

einer Spektralserie zu beachten sein. Eine interessante Untersuchung am Kanalstrahlen-Doppler-Effekt stellte endlich W. Wien (137) an zum Zweck der Messung der absoluten Lichtintensität, welche die Träger einer Linie in den Kanalstrahlen emittieren. Erwähnt sei auch, daß von mir (98) und W. Wien (140) Beobachtungen zur Beantwortung der Frage angestellt wurden, ob Kanalstrahlen auf die von ihnen gestoßenen und zu Lichtemission angeregten Atome eine Bewegungsgröße übertragen. Vor Veröffentlichung dieser Beobachtungen hatte L. Vegard (130) diese Frage auf Grund gewisser Überlegungen verneinen zu können geglaubt.

B. Strasser und W. Wien (126), ich (10), F. Paschen (48 b) und T. Royds (62) haben Beobachtungen über den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt in der ersten Kathodenschicht vor der Kathode, H. Wilsar (142a) über den Doppler-Effekt an rücklaufenden Kanalstrahlen (Richtung von Kathode zur Anode) mitgeteilt.

7. Doppler-Effekt von Kanalstrahlen aus mehratomigen Molekülen.

Wie die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen lehrt, bilden mehratomige Gase im allgemeinen neben den positiven Strahlen der einzelnen Atome, die durch Dissoziation der Moleküle frei werden, positive Strahlen ihrer Moleküle; hierauf wurde bereits in Abschnitt 4 hingewiesen. Wie nun weiter die elektromagnetische Analyse ergeben hat, entstehen aus den mehratomigen Molekülstrahlen durch Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekülen Strahlen einzelner Atome von der gleichen Geschwindigkeit, wie sie sie im Molekülverband hatten. Umgekehrt bilden sich die so entstandenen Atomstrahlen nicht in merklichem Betrag wieder zu Molekülstrahlen zurück, indem etwa ein positiver Atomstrahl mit einem neutralen sich verbindet. Dies ist daraus zu schließen, daß keine Molekülstrahlen auftreten, welche dieselbe Geschwindigkeit besitzen wie die positiven Atomstrahlen, die als solche vor der Kathode beschleunigt wurden; denn wenn solche Atomstrahlen sich nicht in merklichem Betrag zu Molekülstrahlen hinter der Kathode verbinden können, so ist dies auch für diejenigen Atomstrahlen nicht zu erwarten, welche hinter der Kathode durch Dissoziation der Molekülstrahlen entstehen.

Wie in Abschnitt 4 bereits dargelegt wurde, verlangt die Anregung einer intensiven Lichtemission von Seite der Kanalstrahlen, daß sie mit ruhenden Gasmolekülen zahlreiche Zusammenstöße machen.

Unter den Bedingungen, unter welchen der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt beobachtet wird, können darum mehratomige Molekülstrahlen, welche als solche vor der Kathode beschleunigt wurden, nur in einem sehr kleinen Bruchteil ihrer anfänglichen Zahl auf einem längeren Wege im Gas sich halten. Und das ist der Grund, wie bereits in Abschnitt 4 dargelegt wurde, warum sich der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt an den Linien von mehratomigen Molekülstrahlen nicht in merklicher Intensität beobachten läßt. Dagegen läßt sich doch ein Rückschluß auf sie ziehen aus dem Auftreten derjenigen Atomstrahlen, die sich durch Dissoziation[1]) aus ihnen gebildet haben. Denn diese „sekundären" oder „nachkömmlichen" Atomstrahlen haben eine kleinere Geschwindigkeit als diejenigen „ursprünglichen" Strahlen, welche bereits vor der Kathode als positive Atomstrahlen beschleunigt wurden. Ist m_m das Molekulargewicht des Molekülstrahls, m_a dasjenige eines Atomstrahls, so ist das Verhältnis der Geschwindigkeiten der zwei Arten von Atomstrahlen v_a/v_m gleich $\sqrt{\frac{m_m}{m_a}}$, wenn der Atomstrahl m_a und der Molekülstrahl m_m mit der gleichen Ladung e denselben Spannungsabfall vor der Kathode durchlaufen haben.

Hinter der Kathode besitzen demnach die ursprünglichen Atomstrahlen eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung und somit die ihnen enthaltenen positiven Atomionstrahlen einen bewegten Streifen von entsprechender Intensitätsverteilung; ebenso ist den nachkömmlichen Atomstrahlen ein bewegter Streifen eigentümlich; dessen Intensität ist jedoch auf ein Intervall kleinerer Geschwindigkeiten verteilt. Die Geschwindigkeitsintervalle und somit die bewegten Streifen der beiden Strahlenarten greifen zwar im allgemeinen übereinander, bei geringer Zerstreuung der Kanalstrahlen und hinreichender Dispersion des verwandten Spektralapparates zeichnen sich indes die zwei Streifen gegeneinander ab, sei es indem sie zwei Intensitätsmaxima im Doppler-Effekt bilden oder durch einen Wendepunkt in der Intensitätsverteilung hindurch in einander übergehen. Diese Verhältnisse seien an dem Falle der Wasserstoff-Kanalstrahlen veranschaulicht.

Das Gasmolekül des Wasserstoffs ist zweiatomig; darum bilden sich in Wasserstoff H_2^+-Strahlen, außerdem ursprüngliche H^+-Strahlen aus H-Atomen, welche vor der Kathode durch Dissoziation von H_2-

1) S. Kinoshita (35a) hat den Doppler-Effekt an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen (Kohlenwasserstoffen) untersucht und sein Auftreten an Linien der durch Dissoziation entstehenden Atome festgestellt.

Molekülen entstanden sind. Wie nun zuerst J. J. Thomson und später auch andere Beobachter festgestellt haben, treten in den Wasserstoff-Kanalstrahlen unter Umständen neben $H+$- und H_2+-Strahlen auch noch H_3+-Strahlen in merklicher Zahl auf; diese mögen dadurch entstanden sein, daß vor der Kathode H_3+-Ionen durch Anlagerung von $H+$-Ionen an H_2-Moleküle gebildet und dann durch den Kathodenfall beschleunigt wurden. In Wasserstoff von einem Druck, wie ihn die Beobachtung des Doppler-Effekts verlangt, bestehen darum die Kanalstrahlen in einigem Abstand hinter der Kathode zwar überwiegend aus

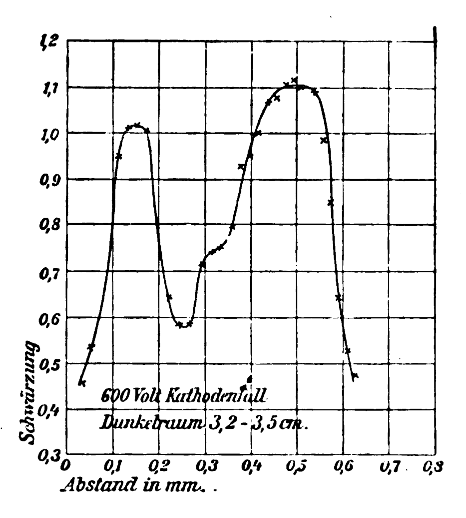


Fig. 12.

Atomstrahlen, diese verteilen sich indes auf drei Geschwindigkeitsintervalle, nämlich dasjenige der ursprünglichen $H+$-Strahlen (größte Geschwindigkeiten), dasjenige der H_2+-Strahlen (mittleres Intervall) und dasjenige der H_3+-Strahlen (kleinste Geschwindigkeiten). Das Verhältnis der Intensitäten in den drei Geschwindigkeitsintervallen hängt natürlich von den Versuchsbedingungen, insbesondere vom Gasdruck ab. Denn die Absorption und Zerstreuung der drei Strahlenarten ist gemäß der Verschiedenheit ihrer Massen und Geschwindigkeiten bereits vor der Kathode verschieden groß.

Nach diesen Darlegungen lassen sich folgende Beobachtungen am Kanalstrahlen-Doppler-Effekt leicht deuten. Das Kanalstrahlenbild der Linie $H\gamma$ in Fig. 12 (118) wurde bei ziemlich hohem Druck erhalten Es zeigt links die schmale ruhende Linie, rechts den bewegten Streifen.

Dieser wird durch einen Wendepunkt in eine niedrige Stufe und ein viel höheres Maximum der Intensität zerlegt. Das Geschwindigkeitsintervall, in welchem das Maximum liegt, ist den ursprünglichen H^+-Strahlen zuzueignen, das Intervall der ihm vorgelagerten Stufe den nachkömmlichen H^+-Strahlen aus ursprünglichen H_2^+-Strahlen. Die Intensität und Zahl dieser Strahlen ist im Verhältnis zu derjenigen der ursprünglichen Strahlen deswegen so klein, weil bei dem gewählten Druck die Absorption der H_2^+-Strahlen beträchtlich ist; aus dem gleichen Grunde fehlen im bewegten Streifen die nachkömmlichen H^+-Strahlen aus H_3^+-Strahlen. Wird der Druck erniedrigt, so nimmt der

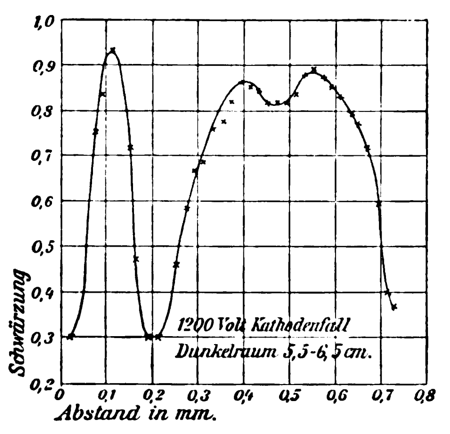


Fig. 13.

Anteil der H_2^+-Strahlen und somit auch der nachkömmlichen H^+-Strahlen aus ihnen zu. Nunmehr kann sich, wie Fig. 13 (118) zeigt, die Intensität im Geschwindigkeitsintervall der nachkömmlichen Strahlen bis zu dem Wert in dem Intervall der ursprünglichen H^+-Strahlen erheben, während die nachkömmlichen H^+-Strahlen aus H_3^+-Strahlen sich noch nicht deutlich bemerkbar machen können. Wenn dagegen der Druck und damit die Strahlenabsorption noch weiter verkleinert und die Geschwindigkeit (Kathodenfall) vergrößert wird, so treten im bewegten Streifen drei Geschwindigkeitsintervalle getrennt durch zwei Wendepunkte hervor, wie Fig. 14 (100) zeigt, das eine (größte Geschwindigkeiten) ist den ursprünglichen H^+-Strahlen, das mittlere den nachkömmlichen H^+-Strahlen aus H_2^+-Strahlen, das dritte den nachkömmlichen H^+-Strahlen aus H_3^+-Strahlen zuzueignen.

In geschichtlicher Hinsicht seien zu dem Vorhergehenden folgende

Bemerkungen gemacht. Die Unterteilung des bewegten Streifens der H^+-Kanalstrahlen in zwei Intervalle hat zuerst F. Paschen (49) beobachtet; seine Beobachtungen wurden von mir und W. Steubing (118) erweitert, vor allem durch Auffindung des dritten Intervalls. Das Auftreten der drei Geschwindigkeitsintervalle suchte ich zunächst mit Hilfe der Planckschen Quantenhypothese zu deuten (77, 79); die H_2^+- und H_3^+-Strahlen waren damals noch nicht bekannt. Demgegenüber deuteten E. Gehrcke und O. Reichenheim (21) das Auftreten zweier Intervalle in der obigen Weise als eine Folge des Auftretens von H_2^+-Strahlen, das sie mit Hilfe der elektromagnetischen Analyse

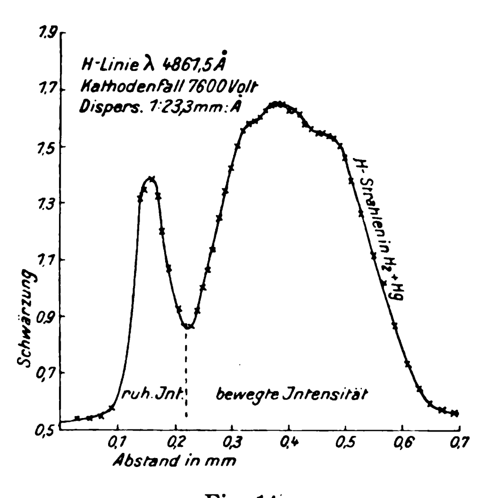


Fig. 14.

festgestellt hatten. Ich wandte (83, 84) mich zunächst gegen diese Deutung, weil sie vor allem von dem Auftreten des dritten Intervalls keine Rechenschaft gab. Später (100, 101) habe ich indes meine eigene Deutung verworfen, diejenige von Gehrcke und Reichenheim angenommen und sie gemäß den unterdes gemachten Fortschritten der Forschung erweitert.

Um die Allgemeinheit der Darlegungen am Anfange dieses Abschnittes ins Licht treten zu lassen, sei hier noch die Bildung nachkömmlicher Atomstrahlen aus Molekülstrahlen erwähnt, die aus ungleichartigen Atomen zusammengesetzt sind. Erzeugt man Kanalstrahlen in Sauerstoff, welchem etwas Wasserdampf beigemischt ist, so erhält man für eine Wasserstofflinie ein Kanalstrahlenbild, wie es Fig. 15 (100)

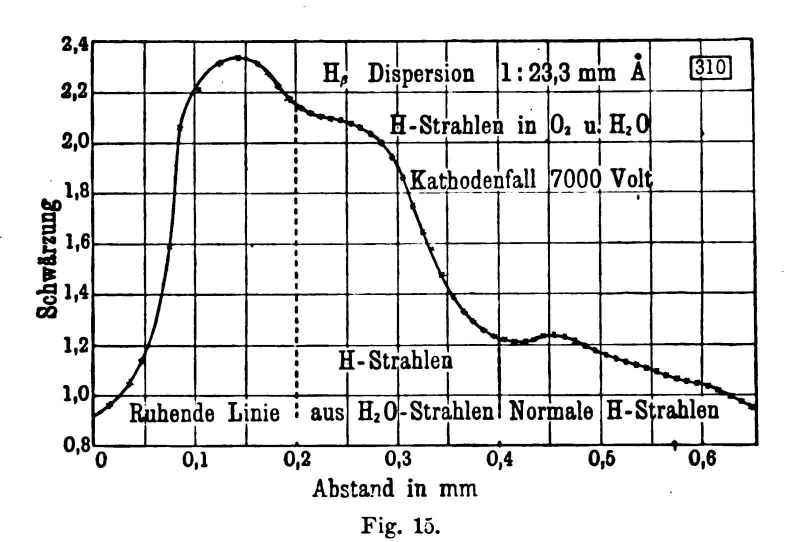


Fig. 15.

zeigt. Der bewegte Streifen weist ein Intervall großer Geschwindigkeiten auf, welches offenbar ursprünglichen $H+$-Strahlen (normale H-Strahlen) zuzueignen ist, außerdem ein Intervall erheblich kleinerer Geschwindigkeiten, welches wohl nachkömmlichen $H+$-Strahlen aus H_2O+- oder $HO+$-Strahlen eigentümlich ist. Diese nachkömmlichen Strahlen werden ihrer kleinen Geschwindigkeit wegen an den H_2O- und O_2-Molekülen erheblich zerstreut, ja sogar reflektiert; darum überdeckt ihr bewegter Streifen die ruhende Linie gemäß den Darlegungen in Abschnitt 5.

8. Kanalstrahlenspektren positiver Atomionen bei mehrfacher Ionisierung.

Wie die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen ergeben hat, vermögen zahlreiche Elemente neben einfach geladenen (einwertigen) positiven Atomionen auch zwei- oder höherwertige zu bilden. Es erhebt sich somit die Frage, ob und wie sich die Linien ein- und mehrwertiger positiver Atomionen an der Art ihres Kanalstrahlen-Doppler-Effektes voneinander unterscheiden lassen. Bei der Beantwortung dieser Frage beschränken wir uns in diesem Abschnitt auf den Fall, daß das Gas, aus welchem die Kanalstrahlen gebildet werden, einatomig ist, daß weder vor noch hinter der Kathode mehratomige Molekülstrahlen vorkommen. Der Fall, daß ein Gas neben ein- und zweiwertigen Atomstrahlen auch noch mehratomige Molekülstrahlen

bildet, wird weiter unten an dem Beispiele des Sauerstoffs und Stickstoffs behandelt werden.

Die Aufgabe dieses Abschnitts zerlegen wir wieder in zwei Teile. Zunächst sei nämlich der Fall untersucht, daß die zweiwertigen Atomionstrahlen eines Elements nur vor der Kathode in merklicher Zahl neben den einwertigen Strahlen vorkommen, dagegen hinter der Kathode durch Verwandlung in einwertige oder neutrale Strahlen zum größten Teile verschwinden. Ein Beispiel für diesen ausgezeichneten Fall liefert Helium. Dieses Element bildet einwertige positive Atomionstrahlen, wie mehrere Beobachter festgestellt haben. Das Auftreten zweiwertiger He^{++}-Ionen in den Kanalstrahlen hinter der Kathode scheint jedoch nur unter besonderen Bedingungen möglich zu sein (große Geschwindigkeit, kleiner Gasdruck) und ist bis jetzt erst von J. J. Thomson[1]) beobachtet worden. Immerhin ist außer Zweifel, daß He^{++}-Strahlen vorkommen; die α-Strahlen sind ja bekanntlich He^{++}-Strahlen. Dagegen kommen vor der Kathode He^{++}-Ionen vor und können als solche nach der Kathode zu von dem Spannungsabfall beschleunigt werden. Dies ist aus folgenden Verhältnissen zu schließen.

Der Träger der bekannten HeI- und HeII-Serie ist das einwertige He^{+}-Atomion; die Linien dieser Serien zeigen nämlich, wie gleich dargelegt werden wird, den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt und sind auch diejenigen, welche zuerst bei beginnender Ionisierung durch langsame Kathodenstrahlen von den so erzeugten He^{+}-Ionen emittiert werden (vgl. Abschnitt 9). Außer diesen Linien besitzt nun Helium weitere Linien, welche erst durch sehr viel schnellere Kathodenstrahlen und im Funken bei sehr hoher Temperatur zur Emission gebracht werden; eine solche Linie ist vor allem λ 4687 Å. So ist gemäß Abschnitt 11 zu schließen, daß diese Linien das He^{++}-Atomion als Träger haben. Die Linie λ 4687 erscheint nun nicht bloß, wie zuerst H. Rau (59) beobachtete, in der negativen Glimmschicht vor der Kathode, sondern auch von dort bis zur Kathode im Kathodendunkelraum und in der ersten Kathodenschicht, wie eine spektrographische Aufnahme von Evans und Croxson[2]) lehrt. Dagegen fehlt sie, wie ich feststellte, vollständig in dem Spektrum der He-Kanalstrahlen hinter der Kathode wenigstens bis zu 8000 Volt Kathodenfall sowohl in ruhender wie in bewegter Intensität. Hieraus ist zu schließen, daß Kanalstrahlen aus 8000 Volt Kathodenfall ruhende He-Atome nicht zweifach zu ionisieren

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. **21**, 239, 1911.
2) E. J. Evans u. C. Croxson, Phil. Mag. **32**, 327, 1916.

vermögen und daß auch umgekehrt neutrale *He*- oder He^+-Strahlen unter dieser Bedingung sich nicht selbst durch Stoß auf ruhende Moleküle zweifach zu ionisieren, also in He^{++}-Strahlen zu verwandeln vermögen. Daß die He^{++}-Ionen andererseits vor der Kathode im Gebiete schneller Kathodenstrahlen in merklicher Zahl vorkommen, erklärt sich offenbar daraus, daß die Kathodenstrahlen ein viel wirksamerer Ionisator als die Kanalstrahlen sind, insofern sie eine erheblich kleinere Ionisierungsspannung (Schwellenwert der kinetischen Energie für den Beginn der Ionisierung) als diese beanspruchen.

Wenn nun vor der Kathode He^+- und He^{++}-Ionen vorhanden sind und nach der Kathode zu beschleunigt werden, so treffen an deren Oberfläche neben He^+- auch He^{++}-Strahlen ein. Hinter der Kathode dagegen verschwinden auf kurzer Strecke infolge von Zusammenstößen mit Gasmolekülen die He^{++}-Strahlen bei mäßiger Geschwindigkeit (kleiner als 8000 Volt Kathodenfall) so gut wie vollständig. Denn wenn sie sich einmal in He^+-Strahlen durch Anlagerung von Elektronen verwandelt haben, so können sie sich nicht mehr in He^{++}-Strahlen durch Selbstionisierung zurückverwandeln und noch weniger ist dies den langsameren ursprünglichen He^+-Strahlen möglich. Aus diesem Grunde enthält ein *He*-Kanalstrahlenbündel bei mäßiger Geschwindigkeit hinter der Kathode neben neutralen Strahlen nur He^+-Strahlen. Diese selbst aber sind teils ursprüngliche He^+-Strahlen, teils nachkömmliche He^+-Strahlen aus He^{++}-Strahlen und verteilen sich demgemäß auf zwei Geschwindigkeitsintervalle, dasjenige der ursprünglichen He^+-Strahlen, die mit der Ladung e beschleunigt wurden, und dasjenige der He^{++}-Strahlen, welche während der Beschleunigung die Ladung $2e$ trugen. Der bewegte Streifen der *He*-Kanalstrahlen muß demnach bei genügend großer Dispersion in zwei Abschnitte durch ein Intensitätsminimum oder einen Wendepunkt zerlegt erscheinen. Wie Beobachtungen von mir, A. Fischer und H. Kirschbaum (110) ergeben haben, ist dies in der Tat der Fall. Fig. 16 gibt ein Kanalstrahlenbild von der He_I-Linie λ 4472 Å, Fig. 17 von der He_{II}-Linie λ 4388 Å. In dem zweiten Falle (He_{II}-Linie) ist die Intensität im zweiten Geschwindigkeitsintervall im Verhältnis zu derjenigen im ersten Intervall größer als bei der He_I-Linie. Dieser Unterschied veranlaßte mich früher zu der Deutung, daß der Träger der He_I-Linien das He^+-Ion, derjenige der He_{II}-Linien das He^{++}-Ion sei. Damals kannte ich noch nicht die oben erwähnten Tatsachen über das Auftreten der *He*-Linien von der Art von λ 4687 Å; heute erkläre ich jene Deutung für irrtümlich. Der ohnedies nicht große Unterschied in den Kanalstrahlenbildern von He_I- und He_{II}-Linien

ist wohl daraus zu erklären, daß die zwei Linienarten, obwohl sie denselben Träger haben, mit wachsender Geschwindigkeit in verschiedener Stärke durch Stoß zu Emission angeregt werden.

Nach Erledigung des vorstehenden Sonderfalles einfacher Ionisierung hinter der Kathode bei zweifacher Ionisierung vor ihr soll nunmehr der Fall behandelt werden, daß auch hinter der Kathode mehrfache Ionisierung statthat. Es soll z. B. ein Element A vor der Kathode unter dem Stoß der Kathodenstrahlen ein-, zwei- und dreiwertige positive Atomionen bilden; indem diese von dem elektrischen Feld auf die Kathode zu beschleunigt werden, treffen sie an dieser als A^{+}-, A^{++}- und A^{+++}-Strahlen ein; diese sind auf drei Geschwindigkeitsintervalle verteilt, deren obere Grenzen sich verhalten wie $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$.

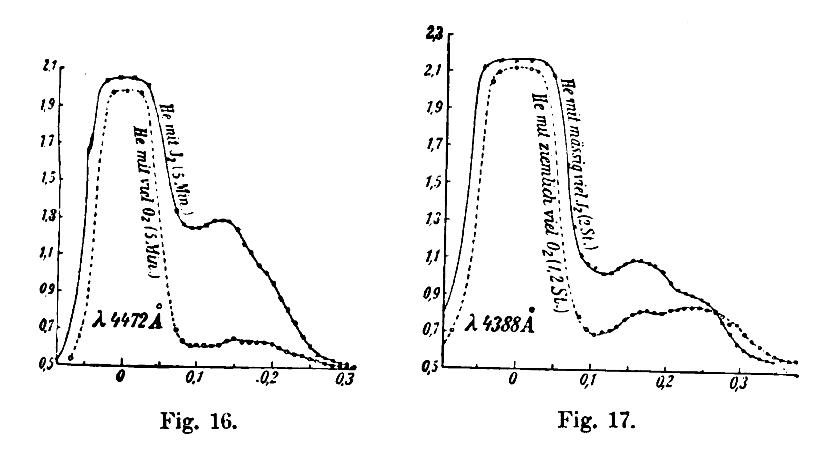


Fig. 16. Fig. 17.

Hinter der Kathode sollen nun sowohl die A^{+}-Strahlen wie die neutralen A-Strahlen, die durch Elektronisierung aus A^{+++}-, A^{++}- und A^{+}-Strahlen entstehen, durch Stoß auf ruhende Gasmoleküle in A^{++}-Strahlen sich verwandeln können. Indes sollen A^{+}- und A^{++}-Strahlen nicht mehr durch Selbstionisierung in A^{+++}-Strahlen übergehen können. Unter diesen Voraussetzungen hat das Kanalstrahlenbündel hinter der Kathode im Gleichgewichte zwischen Selbstionisierung und Elektronisierung folgende Zusammensetzung. Die A^{+++}-Strahlen sind auf kurzer Strecke hinter der Kathode infolge der Elektronisierung bei fehlender Neubildung verschwunden, es kommen neben neutralen Strahlen nur mehr A^{+}- und A^{++}-Strahlen vor. Die A^{++}-Strahlen sind zum Teil ursprüngliche A^{++}-Strahlen von dem mittleren Geschwindigkeitsintervall ($\sqrt{2}$), zum Teil nachkömmliche

A^{++}-Strahlen aus A^{+++}-Strahlen von dem dritten Intervall ($\sqrt{3}$), zum Teil nachkömmliche A^{++}-Strahlen aus A^{+}-Strahlen von dem ersten Intervall (1). Ähnlich sind die im Kanalstrahlenbündel vorkommenden A^{+}-Strahlen teils ursprüngliche A^{+}-Strahlen, teils nachkömmliche A^{+}-Strahlen aus A^{++}- und A^{+++}-Strahlen. Das Verhältnis der Zahlen der A^{++}- und der A^{+}-Strahlen hinter der Kathode wird von ihrer Geschwindigkeit abhängen; es erfordert ja die zweifache Ionisierung (A^{++}) zweifellos eine größere kinetische Energie als die einfache (A^{+}). Bei mäßiger Strahlengeschwindigkeit wird darum nur bei wenigen Strahlen aus dem Intervall $\sqrt{2}$ oder $\sqrt{3}$ die kinetische Energie für zweifache Ionisierung ausreichen; mit wachsender Geschwindigkeit (Kathodenfall) wird jedoch das Zahlenverhältnis A^{++}/A^{+} zunehmen und bei großer Geschwindigkeit wird der Anteil der A^{++}-Strahlen denjenigen der A^{+}-Strahlen überwiegen.

Für den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt eines so zusammengesetzten Kanalstrahlenbündels sind folgende Verhältnisse zu erwarten. Es werden die A^{+++}-Linien weder ruhende noch bewegte Intensität zeigen; dagegen werden sowohl die A^{+}- wie die A^{++}-Strahlen bewegte Streifen ihrer Linien liefern. Doch wird das Verhältnis der bewegten Intensität einer A^{++}-Linie zu derjenigen einer A^{+}-Linie empfindlich von der Strahlengeschwindigkeit abhängen; bei kleiner oder mäßiger Geschwindigkeit wird es klein oder ungefähr gleich Eins sein, bei großer Geschwindigkeit (großer Kathodenfall, geringe Absorption) wird es groß sein, so daß also der bewegte Streifen der A^{++}-Linien sehr viel intensiver ist als derjenige der A^{+}-Linien. Bei geringer Zerstreuung der Strahlen und bei hinreichender Dispersion des angewandten Spektrographen werden außerdem in dem bewegten Streifen drei Geschwindigkeitsintervalle durch zwei Wendepunkte in der Kurve der Intensitätsverteilung unterschieden sein.

Die vorstehenden theoretischen Vorhersagen seien nun an dem Beispiel der Argon-Kanalstrahlen veranschaulicht. Ich und H. Kirschbaum (121) haben diese Strahlen einerseits in ziemlich reinem Argon, andererseits in einer Mischung von viel Helium und wenig Argon erzeugt und verlaufen lassen; in diesem Falle ($He + x\,Ar$) war darum die Absorption und Zerstreuung der *Ar*-Strahlen entsprechend dem Verhältnis der Atomgewichte (4 : 40) sehr viel kleiner als in reinen *Ar*; darum waren auch die Geschwindigkeiten im Falle des reinen *Ar* infolge der stärkeren Dämpfung erheblich kleiner als in *He*. Fig. 18 zeigt nun die von uns erhaltenen Kanalstrahlenbilder in den Fällen für eine Ar^{+}-Linie, Fig. 19 für eine Ar^{++}-Linie. Der Vergleich der

zwei Kurven innerhalb einer jeden Figur läßt den Einfluß der Absorption und Zerstreuung deutlich erkennen: die bewegte Intensität ist bei den *Ar*-Strahlen in *Ar* auf erheblich kleinere Geschwindigkeiten als bei den *Ar*-Strahlen in *He* verteilt, zudem treten in diesem Falle Besonderheiten der Verteilungskurven (Intensitätsminimum, zwei Wendepunkte) deutlich hervor, während sie im Falle der *Ar*-Strahlen in *Ar* verwischt sind.

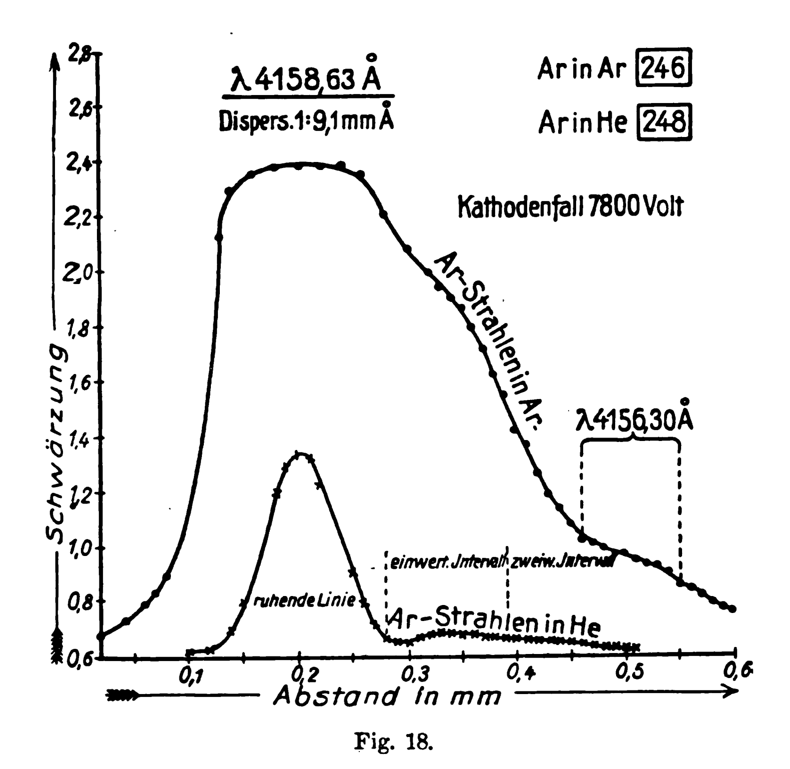


Fig. 18.

Vergleicht man weiter das Linienbild in Fig. 18 für *Ar*-Strahlen in *Ar* mit dem entsprechenden in Fig. 19, so findet man für die infolge der Dämpfung erniedrigten kleinen Geschwindigkeiten die bewegten Intensitäten der beiden Linien angenähert gleich groß. Geht man dagegen zu dem Vergleich der zwei entsprechenden Linienbilder für große Geschwindigkeiten, also für *Ar*-Strahlen in *He* über, so ergibt sich die bewegte Intensität der einen Linie λ 4072 Å sehr viel größer als diejenige der anderen (λ 4158 Å). Aus diesem großen Unter-

schied ist zu schließen, daß die zwei Linien verschiedene Träger haben, die eine λ 4158 Å das einwertige Ar^{+}-Ion, die andere λ 4072 Å das zweiwertige Ar^{++}-Ion. Die Verteilungskurve der zweiwertigen Linie zeigt zudem drei Geschwindigkeitsintervalle. Hieraus ist zu schließen, daß die Träger ihrer bewegten Intensität im ersten Intervall nachkömmliche Ar^{++}-Strahlen aus ursprünglichen Ar^{+}-Strahlen, im zweiten Intervall ursprüngliche Ar^{++}-Strahlen, im dritten Intervall nachkömm-

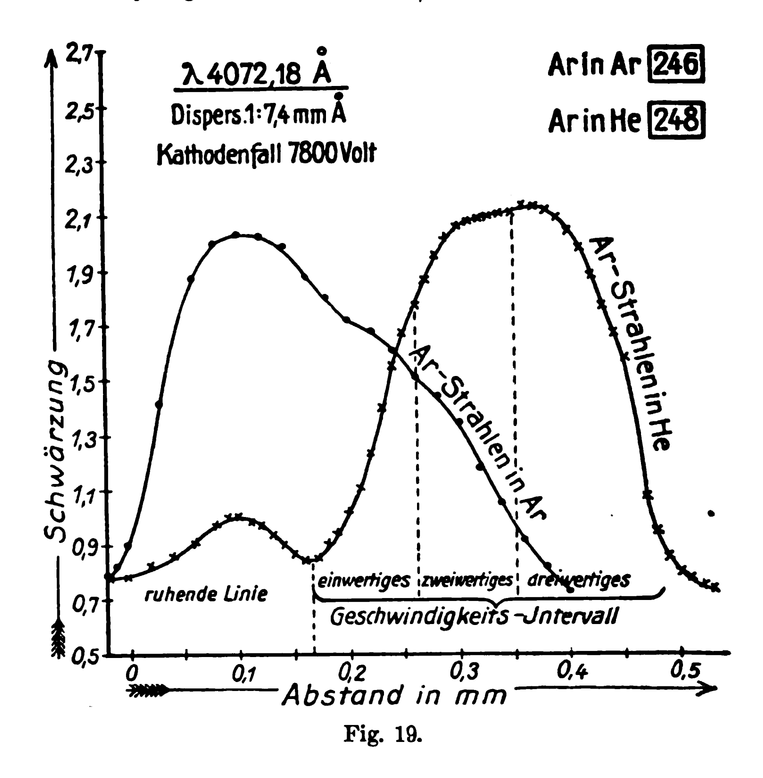


Fig. 19.

liche Ar^{++}-Strahlen aus ursprünglichen Ar^{+++}-Strahlen sind. Es müssen also vor der Kathode Ar^{+}-, Ar^{++}- und Ar^{+++}-Ionen gebildet und beschleunigt worden sein. Ob hinter der Kathode auch Ar^{+++}-Strahlen in merklicher Zahl unter den Versuchsbedingungen der Figuren 18 und 19 sich halten konnten, läßt sich allein auf Grund unserer Spektrogramme nicht mit Sicherheit beurteilen. Immerhin ist es J. J. Thomson[1]) gelungen, bei größerem Kathodenfall und niedrigem

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. **24**, 668, 1912.

Druck unter den *Ar*-Kanalstrahlen hinter der Kathode neben Ar^{+}- und Ar^{++}-Strahlen auch Ar^{+++}-Strahlen nachzuweisen. So ist die Möglichkeit erwiesen, daß auch in den Beobachtungen von Kirschbaum und mir Ar^{+++}-Strahlen in merklicher Zahl hinter der Kathode vorhanden waren. Wenn also die Ar^{+++}-Ionen in dem untersuchten Spektralgebiet Linien besitzen, so war bei diesen ebenfalls das Auftreten von bewegten Streifen zu erwarten, und zwar mußte bei ihnen im Unterschied von Ar^{+}- und Ar^{++}-Linien die Intensität im ersten Geschwindigkeitsintervall sehr klein und im dritten Intervall erheblich größer als im zweiten sein. Nun haben wir zwar auf unseren Spektrogrammen einige derartige Linien gefunden und sie Ar^{+++}-Ionen zugeordnet. Immerhin aber sind die Unterschiede nicht so groß, daß ich diese Zuordnung für gesichert halten kann; es ist auch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese Linien ebenfalls das Ar-$^{++}$-Ion als Träger haben, indes im Unterschied von den Linien der Art von Fig. 19 bei großen Geschwindigkeiten verhältlich intensiver als bei kleineren Geschwindigkeiten angeregt werden.

Hier sei noch ein auffallender Zug der Kanalstrahlenbilder in Fig. 18 und 19 aufgeklärt, damit nicht etwa auf ihre vorstehende Deutung ein Zweifel zurückfällt. Wie der Vergleich der Kurven für *Ar*-Strahlen in *He* in Fig. 18 und 19 lehrt, ist bei den einwertigen Linien die ruhende Intensität erheblich größer als die bewegte, dagegen ist umgekehrt bei der zweiwertigen Linie die bewegte Intensität sehr viel größer als die ruhende. Bei der Deutung dieser Erscheinung hat man zu beachten, daß die *Ar*-Kanalstrahlen in einer Mischung von viel Helium und wenig Argon erzeugt werden und verliefen. Da die Ionisierungsspannung[1]) des Argons für Elektronenstoß erheblich kleiner ist als diejenige des Heliums, so ist das Verhältnis der Zahl der *Ar*-Strahlen zu der Zahl der *He*-Strahlen, welche vor der Kathode durch Ionisierung und Beschleunigung gebildet werden, viel größer als das Verhältnis der Teildrucke des Argons und des Heliums in der Kanalstrahlenröhre. Immerhin ist die Zahl der *He*-Kanalstrahlen ziemlich groß, wie aus dem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt der *He*-Linien auf den erhaltenen Spektrogrammen zu schließen ist; doch ist die kinetische Energie der *He*-Kanalstrahlen, da sie stärker zur Elektronisierung, schwächer zur Ionisierung als die *Ar*-Strahlen während ihrer Beschleunigung vor der Kathode neigen, erheblich kleiner als diejenige der *Ar*-

1) Vgl. J. Stark, Bericht über die Ionisierung der chemischen Elemente durch Elektronenstoß. Jahrb. d. Rad. u. El. **13,** 395, 1916.

Strahlen. Die *He*-Strahlen hinter der Kathode vermögen darum durch ihren Stoß neutrale *Ar*-Atome wohl einfach, aber nicht zweifach zu ionisieren und so bringen sie wohl die ruhenden Ar^{+}-Linien, nicht aber die ruhenden Ar^{++}-Linien zur Emission. Während also die ruhenden Ar^{++}-Linien nur von *Ar*-Strahlen an ruhenden *Ar*-Atomen zur Emission gebracht werden, werden die ruhenden Ar^{+}-Linien sowohl von *Ar*- wie von *He*-Strahlen durch den Stoß auf ruhende *Ar*-Atome angeregt und kommen darum intensiver als jene heraus. Die bewegte Intensität der Ar^{++}-Linien ist andererseits sehr viel größer als ihre ruhende Intensität, weil sie nicht bloß durch den Stoß von Ar^{++}-Strahlen auf ruhende *Ar*-Atome, wie allein diese, sondern zudem durch die viel zahlreicheren Stöße der Ar^{++}-Strahlen auf ruhende *He*-Atome angeregt wird.

9. Anregung der Spektren einwertiger positiver Atom- und Molekülionen durch langsame Kathodenstrahlen.

In den vorhergehenden Abschnitten wurde dargelegt, aus welchen Gründen und in welcher Weise die Lichtemission, welche die Kanalstrahlen an sich selbst anregen, zur Kennzeichnung der Spektren positiver Atomionen benützt werden kann. Auch die Anregung der Lichtemission durch Kathodenstrahlen an Gasmolekülen, welche von ihnen gestoßen werden, kann dazu benützt werden, positiven Atomionen und unter Umständen auch mehratomigen positiven Molekülionen ihre Spektren zuzuordnen. Das Verfahren, nach welchem dies geschehen kann, ist freilich ein ganz anderes als dasjenige des Kanalstrahlen-Doppler-Effektes.

Wie ja bekannt[1]) ist, vermögen Kathodenstrahlen durch ihren Stoß neutrale Gasmoleküle zu ionisieren, also durch Abtrennung negativer Elektronen in positive Ionen zu verwandeln. Dies ist ihnen aber nur dann möglich, wenn ihre kinetische Energie oder ihre Geschwindigkeit oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes liegt. Läßt man also die Geschwindigkeit freier Elektronen ausgehend von sehr kleinen Werten langsam anwachsen, indem man sie eine wachsende Spannungsdifferenz ohne Energieverlust durchfallen läßt, so hat ihr Stoß zunächst keine Ionisierung zur Folge; sowie sie aber einen bestimmten Wert, etwa gemessen in Volt, die Ionisierungsspannung V_i überschreitet, so erzeugen sie zunächst nur zu einem kleinen Bruchteil, mit weiter wach-

1) Vgl. J. Stark, Bericht über die Ionisierung usw. Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 395, 1916.

sender Geschwindigkeit zu einem rasch größer werdenden Bruchteil durch ihre Stöße auf neutrale Gasmoleküle positive Ionen. Und diese positiven Ionen können nur einwertig sein, da die gleichzeitige Abtrennung zweier Elektronen von einem Gasmolekül zweifellos mehr Energie erfordert als die Abtrennung eines einzigen Elektrons.

Wie nun die Erfahrung lehrt, ist die Schaffung positiver Ionen durch den Stoß von Kathodenstrahlen mit einer Lichtemission seitens der neu geschaffenen Ionen verknüpft. Denn in einer Reihe von Fällen ist am Orte der Kathodenstrahlionisierung die Emission von Spektren beobachtet worden, welche nach den Ergebnissen über den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt positiven Atomionen zuzueignen sind. Diese Verknüpfung der Kathodenstrahlionisierung und der Lichtemission seitens der entstehenden positiven Ionen kann nun auf Grund folgender Überlegungen zur Ermittlung der Spektren der von den Kathodenstrahlen erzeugten positiven Ionen benützt werden.

Die Spektren der neutralen Gasmoleküle können durch den Stoß von Kathodenstrahlen auch schon bei Geschwindigkeiten unterhalb der Ionisierungsspannung angeregt werden, wenigstens wenn die Geschwindigkeit v größer als die von der Planckschen Hypothese $\frac{1}{2} m v^2 = h n$ geforderte ist, worin h die bekannte Plancksche Konstante, n die Frequenz einer Linie ist. Es ist ja von vornherein zu erwarten, daß die Intensität der Stoßerregung einer Linie eine Funktion ihrer Frequenz im Verhältnis zur stoßenden Energie $\left(\frac{1}{2} m v^2\right)$ ist und vielleicht angenähert erst oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes der Energie des stoßenden Kathodenstrahls $\left(\frac{1}{2} m v^2 = e V\right)$ einen merklichen Wert annimmt. Wie dem nun auch in Wirklichkeit ist, ob die obige Plancksche Formel streng oder nur angenähert gilt, bei dem gegenwärtigen Stand der Forschung wollen wir mit der Voraussetzung rechnen, daß die Geschwindigkeit der stoßenden Kanalstrahlen immer größer ist als der für die betrachteten Linienfrequenzen geforderte Plancksche Wert. Solange demnach die Geschwindigkeit V der Kathodenstrahlen in einem Gas kleiner ist als die Ionisierungsspannung dieses Gases, können sie wohl die von ihnen gestoßenen neutralen Gasmoleküle zur Emission ihres Spektrums anregen, dagegen können sie die Emission der Spektren des positiven Gasmolekülions erst dann in merklicher Stärke anregen, wenn ihre Geschwindigkeit den Schwellenwert V_i (Ionisierungsspannung) überschreitet, weil ja erst dann die Träger dieser Spektren auftreten.

Dasjenige Spektrum, das Kathodenstrahlen in einem Gas bei Geschwindigkeiten kleiner als V_i in merklicher Stärke anregen, ist dem neutralen Gasmolekül zuzueignen, dasjenige Spektrum dagegen, welches sie erst beim Überschreiten der Ionisierungsspannung in merklicher Stärke anregen, hat das einwertige positive Gasmolekülion als Träger.

Der vorstehende allgemeine Satz umfaßt zwei Sonderfälle. Erstens kann das Molekül des von Kathodenstrahlen durchlaufenen Gases einatomig sein, wie es für Helium, Argon und Quecksilberdampf zutrifft. In diesem Falle sind die von den Kathodenstrahlen erzeugten Ionen einwertige positive Atomionen und es kann deren Spektrum außer durch den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt auch durch das vorstehende Kathodenstrahlverfahren ermittelt werden.

Zweitens kann das Molekül des von Kathodenstrahlen durchlaufenen Gases mehratomig sein, wie z. B. bei Wasserstoff und Stickstoff. Wenn in diesem Falle keine chemische Dissoziierung des Moleküls durch den Kathodenstrahlstoß eintritt, dann ist das von diesem erzeugte Ion ein positives einwertiges Molekülion, von derselben Atomzahl wie das neutrale Gasmolekül, und das bei Ionisierung neu erscheinende Spektrum ist jenem Molekülion zuzuordnen. Dieses Verfahren zur Ermittlung des Spektrums eines Molekülions ist deswegen besonders wertvoll, weil es bis jetzt das einzige ist, das wir kennen; denn das Kanalstrahlverfahren (Doppler-Effekt) ist, wie in Abschnitt 7 dargelegt wurde, auf die Spektren von Molekülionen nicht anwendbar, es läßt in dieser Hinsicht lediglich feststellen, daß ein Spektrum ohne merklichen Kanalstrahlen-Doppler-Effekt kein positives Atomion als Träger hat, läßt jedoch die Frage offen, ob es dem neutralen Molekül oder einem Molekülion zuzuordnen ist. Die eben gemachte Voraussetzung, daß das mehratomige Gasmolekül nicht merklich chemisch dissoziiert wird, läßt sich an einem etwaigen Auftreten der Spektren positiver Atomionen am Orte der Kathodenstrahl-Ionisierung nachprüfen. Denn diese lassen sich ja mit Hilfe des Kanalstrahlverfahrens ermitteln.

Der Grundgedanke des vorstehenden Kathodenstrahlverfahrens ist bis jetzt in zwei Ausführungen verwirklicht worden, die eine davon freilich nicht unter dem hier entwickelten Gesichtspunkt. Das erste von E. Gehrcke und R. Seeliger (22, 23) und H. Rau (59) ausgearbeitete Verfahren erzeugt zunächst ein dünnes Bündel Kathodenstrahlen von erheblicher Geschwindigkeit an einer Wehnelt-Kathode in einem Felde einer beschleunigenden Spannungsdifferenz; diese schnellen Kathodenstrahlen treten dann durch ein als Anode dienendes Drahtnetz

hindurch in das Feld einer verzögernden Spannungsdifferenz. Auf ihrem Weg in diesem nimmt ihre Geschwindigkeit beim Fortschreiten ab, wird schließlich Null und kehrt dann, indem die Kathodenstrahlen zurückgeworfen werden, ihr Vorzeichen um. Entlang dem Weg in dem verzögernden Feld besitzen also die Kathodenstrahlen für einen jeden Punkt eine gewisse Geschwindigkeit V. Es kann entlang diesem Weg der Kathodenstrahlen die von ihnen im Gas angeregte Lichtemission für die aufeinanderfolgenden Geschwindigkeitswerte untersucht und so geprüft werden, ob angenähert beim Unterschreiten der Ionisierungsspannung die Emission eines bestimmten Spektrums erlischt. Dieses Spektrum hat dann unter den oben gemachten Voraussetzungen das einwertige positive Gasmolekülion als Träger.

Das vorstehende Verfahren hat leider den Nachteil, daß die Lichtemission entlang dem Kathodenstrahlbündel wegen dessen geringer Dicke und Stromstärke zumeist schwach ist; die Folge hiervon ist, daß es sehr lange Belichtungen zum Zweck der Aufnahme von Spektren verlangt. Indes ist zu hoffen, daß es gelingen wird, diesen Nachteil durch Vergrößerung der Dicke des Kathodenstrahlbündels und durch Anwendung lichtstarker Spektrographen auszugleichen. Schon jetzt haben E. Gehrcke und R. Seeliger (22, 23) und H. Rau (59) mit ihm wertvolle Ergebnisse erzielt. In den Beobachtungen der erstgenannten Forscher ist die Spannung, bei welcher eine Lichtemission einsetzt, nur angenähert, wohl durchweg zu hoch bestimmt. Genauere Messungen hat Rau für das Helium durchgeführt. Sein Ergebnis sei als ein Beispiel für das allgemeine Verfahren angeführt. Er fand, daß die He_I- und He_{II}-Serienlinien von langsamen Kathodenstrahlen erst oberhalb der Ionisierungsspannung zur Emission gebracht werden. So beträgt die Ionisierungsspannung des Heliums 20,5 Volt und die kleinste Spannung (Kathodenstrahlgeschwindigkeit), bei welcher Rau *He*-Linien eben merklich erhielt, 24,5 Volt. So dürfen wir gemäß den obigen Darlegungen und in Übereinstimmung mit der Lehre des Kanalstrahlen-Doppler-Effektes folgern, daß der Träger der He_I- und He_{II}-Serien das einwertige positive He_+-Atomion ist.

Die zweite Ausführung des oben entwickelten allgemeinen Verfahrens benützt die langsamen Kathodenstrahlen der positiven Schicht. Deren in dieser Hinsicht in Betracht kommende Eigenschaften habe ich ausführlich (108) dargelegt. Es seien hier nur die Hauptzüge der Erscheinung gekennzeichnet.

In der positiven Schicht verlaufen langsame primäre Kathodenstrahlen, welche vor der Schicht eine gewisse Spannungsdifferenz ohne

Energieverlust durchlaufen haben. Die Geschwindigkeit dieser primären Strahlen wächst auf ihrem Wege in der Schicht aus dem in dieser durchlaufenen Spannungsabfall weiter an, indes nur für diejenigen Strahlen, welche nicht durch Zusammenstöße mit ruhenden Gasmolekülen einen merklichen Geschwindigkeitsverlust erleiden. Die übrigen primären Strahlen, welche auf Gasmoleküle stoßen, erfahren einen beträchtlichen Geschwindigkeitsverlust, indem sie die gestoßenen Moleküle teilweise oder ganz ionisieren und so neue sekundäre Kathodenstrahlen erzeugen. Diese haben wie die gebremsten primären Strahlen eine erheblich kleinere Geschwindigkeit als die primären Strahlen, gewinnen aber beim Weiterlaufen in der Schicht einen Zuwachs an Geschwindigkeit und treffen dann als primäre Strahlen in der folgenden Schicht ein. Demgemäß nimmt entlang der Schicht die Zahl der primären Strahlen ab, ihre Geschwindigkeit zu. Im Anfang der Schicht reicht ihre Energie nur in sehr wenigen Fällen von Zusammenstößen aus, die gestoßenen Moleküle vollständig zu ionisieren, zumeist werden sich hier die von ihnen abgetrennten Elektronen sofort wieder anlagern. Dagegen nimmt entlang der Schicht mit wachsender Geschwindigkeit der Strahlen der Bruchteil der Stöße, welche völlige Ionisierung (Freiwerden sekundärer Strahlen) liefern, rasch zu.

Für die Verteilung der Lichtemission entlang der positiven Schicht ist darum folgendes zu erwarten. Im Beginn der Schicht kann die Lichtemission von Seite der hier durch Elektronenstoß erzeugten Ionen nur schwach sein, da hier nur sehr wenige Ionen durch die primären Kathodenstrahlen erzeugt werden. Dagegen wächst nach der Schichtmitte zu die absolute Zahl der völligen Ionisierungen und damit die Lichtemission der positiven Ionen zu einem Höchstwert an und nimmt darauf im Schichtende zusammen mit der absoluten Zahl der primären Strahlen wieder ab. Im Beginn der Schicht werden andererseits zahlreiche Quantenpaare aus den Gasmolekülionen infolge der zahlreichen teilweisen Ionisierungen gebildet, und demgemäß erreicht hier die Lichtemission des Quantenpaares (kontinuierliches Spektrum) einen Höchstwert und nimmt gegen die Schichtmitte zu ab. Die Emission des Spektrums des neutralen Gasmoleküls kann ja schon unterhalb der Ionisierungsspannung angeregt werden, und zwar durch die langsamen sekundären Kathodenstrahlen vor Beginn einer Schicht oder in ihrem Ende; zwischen Anfang und Mitte einer Schicht ist sie eher schwächer als vor Beginn, weil dort die Zahl der sekundären Strahlen klein ist und die primären Strahlen die gestoßenen Moleküle zumeist so stark erschüttern, daß sie sich in Quantenpaare oder positive Ionen verwan-

deln. Die Gebiete der Lichtemissionen der drei Trägerarten (neutrales Molekül, Quantenpaar, Molekülion) greifen natürlich entlang der Schicht ineinander über; immerhin aber werden sich die Versuchsbedingungen so wählen lassen, daß die Höchstwerte ihrer Intensitäten in folgender Weise räumlich auseinander treten: vor Beginn der Schicht die Emission des neutralen Moleküls, im Beginn der Schicht diejenige des Quantenpaares aus dem Molekülion, in der Schichtmitte diejenige des Molekülions selber.

Die vorstehenden Überlegungen habe ich zunächst auf den Fall des Wasserstoffs (108) angewandt. Um die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen in der positiven Säule herabzusetzen und so die Emission des Molekülions noch mehr aus dem Anfang der Schicht nach deren zweiter Hälfte zu drängen, mischte ich dem durchströmten Wasserstoff etwas Quecksilberdampf und Sauerstoff bei; die Gründe hierfür sind in meiner Abhandlung ausführlich dargelegt. Zudem wurde der Durchmesser der positiven Säule groß (5 cm) und der Gasdruck so gewählt, daß wenigstens die Emission des Quantenpaares gut von derjenigen des Ions getrennt erschien. Die erste positive Schicht wurde, lotrecht gestellt, scharf auf den Spalt eines Prismenspektrographen abgebildet. In Fig. 1 und 2 auf der beigegebenen Tafel sind zwei so erhaltene Aufnahmen für zwei Gasdrucke (in Fig. 1 höher als in Fig. 2) wiedergegeben. In meiner ausführlichen Mitteilung sind auch diejenigen Linien in den Spektrogrammen besprochen, welche nicht dem Wasserstoff angehören. Hier sei davon abgesehen und die Besprechung auf die Wasserstoffspektren beschränkt.

Wie die zwei Figuren zeigen, erscheinen auch die Serienlinien H_β und H_γ in der Schicht; deren Träger ist ja gemäß ihrem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt das H^+-Atomion. So ist zu folgern, daß in der positiven Säule unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Wasserstoff etwas chemisch dissoziiert war, daß also neben H_2-Molekülen auch neutrale H-Atome in der Gasmischung vorkamen. Die H^+-Serienlinien erscheinen nun früher in der positiven Schicht, also für eine kleinere Kathodenstrahlgeschwindigkeit, als die Linien des Banden- oder Viellinienspektrums des Wasserstoffs. Hieraus ist zu folgern, daß der Träger dieses Spektrums nicht das neutrale H-Atom sein kann; denn dessen Emission muß ja vor derjenigen des H^+-Ions erscheinen. Da das Bandenspektrum des Wasserstoffs erst in der Schichtmitte intensiv herauskommt, so ist gemäß den obigen Darlegungen sein Träger das H_2^+-Molekülion. Und da vor ihm in den Fig. 1 und 2 der Tafel ein kontinuierliches Spektrum intensiv wird, so liegt der Schluß nahe, daß

dessen Träger das Quantenpaar aus dem $H_2{+}$-Molekülion ist; dieser Schluß wird in Abschnitt 13 noch weiter begründet werden. In den mitgeteilten Spektrogrammen tritt vor dem Beginn der Schicht keine Linie des Wasserstoffs auf. Wäre es der Fall, so müßte sie dem neutralen H-Atom oder dem neutralen H_2-Molekül zugeeignet werden. Da derartige Linien im Sichtbaren fehlen, so ist zu vermuten, daß die Spektren dieser Träger auf das Ultrarot oder Ultraviolett beschränkt sind; daß dies in der Tat der Fall ist, wird in Abschnitt 14 gezeigt werden.

An den Fig. 1 und 2 der Tafel ist noch die Erscheinung zu deuten, daß die $H{+}$-Serienlinien bereits für etwas kleinere Kathodenstrahlgeschwindigkeiten herauskommen als die $H_2{+}$-Bandenlinien. Dies erklärt sich wohl daraus, daß die Ionisierungsspannung des H-Atoms etwas kleiner als diejenige des H_2-Moleküls ist.

Außer Wasserstoff habe ich auch Stickstoff in der vorstehenden Weise auf die räumliche Verteilung seiner Lichtemissionen entlang der positiven Schicht untersucht. Es fehlten in den Spektrogrammen die Linien des $N{+}$-Atomions; unter den gewählten Bedingungen wurde somit der zweiatomige Stickstoff chemisch nicht merklich in einzelne Atome durch die langsamen Strahlen der positiven Schicht dissoziiert. Das Spektrum der positiven Schicht bestand aus den bekannten rotgelben und blauvioletten positiven Stickstoffbanden. Deren Träger kann nicht das neutrale N_2-Molekül sein; dessen Absorptionsspektrum liegt ja, wie in Abschnitt 19 erwähnt werden wird, im Schumannschen Ultraviolett. Auch das neutrale N-Atom kommt dafür nicht in Betracht, da ja der Stickstoff unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht merklich chemisch dissoziiert war. Zudem treten die blauvioletten Banden erst in der zweiten Schichthälfte, also am Orte zahlreicher völliger Ionisierungen von N_2-Molekülen intensiv auf. Nach alledem ist zu schließen, daß der Träger der positiven Stickstoffbanden das $N_2{+}$-Molekül ist.

Das Ergebnis[1]), daß der Träger des sichtbaren Bandenspek-

1) Erst nach Abfassung dieses Berichtes bemerkte ich, daß G. S. Fulcher (Astrophys. Journ. **34**, 393, 1911) bereits 1911 den Träger des Stickstoff-Bandenspektrums richtig in dem Molekülion vermutet hat. Er macht nämlich hierüber gelegentlich folgende Äußerung: „In dem Falle sehr langsamer Kathodenstrahlen erscheint es wahrscheinlich, daß Ionisierung allein ohne Dissoziierung möglich sein oder wenigstens stark überwiegen kann. Wenn dann das von sehr langsamen Kathodenstrahlen hervorgebrachte Licht lediglich in einem Bandenspektrum besteht, so wird

trums des Wasserstoffs und derjenige der positiven Banden des Stickstoffs das zweiatomige einwertige positive Molekülion dieses Gases ist, steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß die Linien jener Spektren den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt nicht in merklicher Intensität zeigen, wie es ja gemäß Abschnitt 7 für die Linien von Molekül-Kanalstrahlen zu erwarten ist.

10. Verschiedenheit des optisch freien Zustandes für verschiedene Linien desselben Ions.

Im Anschluß an die vorstehende Beschreibung der Verteilung der Lichtemission in Wasserstoff entlang der positiven Schicht sei gleich hier eine wichtige dabei auftretende Erscheinung besprochen. Wie in Abschnitt 2 dargelegt wurde, braucht der optisch freie Zustand eines Ions nicht genau mit seinem elektrisch freien Zustand zusammenzufallen. Es kann nämlich ein Ion, auch wenn es bereits durch Ankoppelung eines Elektrons elektrisch unfrei geworden ist, noch einige seiner Linien ebenso scharf wie im elektrisch freien Zustand emittieren. Es sind dies diejenigen Linien, welche durch ein mäßig starkes elektrisches Feld keine merkliche Frequenzänderung erfahren oder elektrisch wenig empfindlich sind. Für andere Linien mag das betrachtete Ion bereits auch optisch unfrei geworden sein. In diesem Falle werden die elektrisch wenig empfindlichen Linien eines Ions eine sehr viel größere Intensität aufweisen, als die elektrisch stärker empfindlichen Linien desselben Ions, ja es werden im Grenzfalle jene Linien allein ohne diese erscheinen, wenn in dem untersuchten Volumenelement der größere oder größte Teil der in ihm vorkommenden optisch freien Ionen elektrisch unfrei ist oder genauer nur mehr für die Linien der einen Art optisch frei, für diejenigen der anderen Art dagegen optisch unfrei ist.

Die vorstehenden Erwägungen mögen nun auf den ersten Blick den Eindruck einer gekünstelten Hypothese machen. Wer sich aber vor Augen hält, wie groß sich tatsächlich der Unterschied verschiedener Linien eines Elements in ihrer elektrischen Empfindlichkeit erwiesen hat, wird die obigen Erwägungen für berechtigt halten. Und daß sie in Wirklichkeit zutreffen, beweist folgende Erscheinung.

Vergleicht man die verschiedenen H_2^+-Bandenlinien in den Fig. 1 u. 2 auf Tafel I — einen genaueren Vergleich gestatten natürlich die Originalspektrogramme — hinsichtlich des Beginns ihres Erscheinens

dieses Spektrum wahrscheinlich von dem positiv geladenen Molekül des betrachteten Gases emittiert.“

in der positiven Schicht, so findet man, daß sie sich angenähert in zwei Gruppen von verschiedenem Verhalten teilen lassen. Die Linien der einen Gruppe erscheinen nämlich etwas weiter vorne (oben) in der Schicht, also bei kleineren Kathodenstrahlgeschwindigkeiten als die Linien[1]) der anderen Gruppe. Nun habe ich die Linien der zwei Gruppen auf ihre elektrische Empfindlichkeit (Frequenzänderung durch ein endliches elektrisches Feld) mit folgendem Ergebnis geprüft. In dem untersuchten Spektralgebiet (Blau und Violett) sind 46 Linien, welche in der positiven Schicht bereits bei einer kleineren Kathodenstrahlgeschwindigkeit herauskommen, elektrisch nicht merklich empfindlich; dagegen zeigen 31 Linien, welche erst bei einer größeren Geschwindigkeit eine merkliche Intensität annehmen, eine merkliche Frequenzänderung; nur eine einzige Linie (λ 4618,5 Å) macht von dieser Gesetzmäßigkeit eine Ausnahme, ob nur scheinbar oder tatsächlich, vermag ich zurzeit nicht zu entscheiden.

Das Zusammengehen der zwei Erscheinungen, elektrische Empfindlichkeit und Anregung durch Kathodenstrahlstoß, an Linien, welche denselben Träger, das optisch freie H_2^+-Ion haben, läßt sich nun ungezwungen in folgender Weise deuten. Im Beginn der positiven Schicht hat unter dem Stoß der hier noch langsamen Kathodenstrahlen überwiegend nur teilweise Ionisierung der H_2-Moleküle statt; es werden also zahlreiche Quantenpaare und höchstens elektrisch unfreie Ionen geschaffen, welche für ihre elektrisch unempfindlichen Linien optisch frei sind. Demgemäß ist im Anfang der Schicht die Emission des Quantenpaares, sein kontinuierliches Spektrum, intensiv und außerdem werden bereits die elektrisch unempfindlichen Linien des H_2^+-Ions merklich, während die elektrisch empfindlichen Linien noch unsichtbar bleiben. Diese können erst in tieferen Querschnitten der Schicht, am Orte größerer Kathodenstrahlgeschwindigkeiten, herauskommen, wo völlige Ionisierung von H_2-Molekülen in merklichem Betrage statthat oder die hier geschaffenen elektrisch unfreien Ionen wenigstens auch für ihre elektrisch empfindlichen Linien optisch frei geworden sind.

In dem vorstehenden Falle handelt es sich um elektrisch verschieden empfindliche Linien eines zweiatomigen Molekülions. Wenn die Deutung der an ihnen beobachteten Erscheinung und die ihr zugrunde liegende allgemeine Erwägung richtig ist, dann dürfen wir auch für den Fall positiver Atomionen erwarten, daß das Intensitätsverhältnis

1) Diese sind in den Fig. 1 u. 2 der Tafel durch einen Strich am unteren Rande gekennzeichnet.

elektrisch verschieden empfindlicher Linien von der Verschiedenheit ihrer optisch freien Zustände, genauer von dem Verhältnis der Zahlen der Atomionen abhängt, die für sie optisch frei sind. Diese Abhängigkeit wird sich, wie in dem behandelten Falle der $H_2{+}$-Linien, vor allem bei kleiner Geschwindigkeit der stoßenden Kathodenstrahlen (zahlreiche teilweise Ionisierungen) im Vergleich zu größerer Geschwindigkeit (Überwiegen der völligen Ionisierungen) zeigen. Der Vergleich der Intensitätsverhältnisse läßt sich nun im Falle der positiven Atomionen des Heliums und der Alkalien mit der elektrischen Frequenzänderung der Linien dieser Elemente in Zusammenhang bringen, da für die Linien des Heliums und Lithiums der Effekt[1]) eines elektrischen Feldes untersucht ist und die entsprechenden Linien der übrigen Alkalien sich zweifellos entsprechend verhalten werden. Wie sich nun ergeben hat, ist die elektrische Frequenzänderung einer Hauptserien- oder Zweitnebenserienlinie jener Elemente sehr viel kleiner, als diejenige der Erstnebenserienlinie gleicher Nummer. Demnach ist das positive Atomion jener Elemente für eine Haupt- oder Zweitnebenserienlinie optisch länger frei, als für die Erstnebenserienlinie gleicher Nummer. Und so ist zu erwarten, daß bei kleiner Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen, die auf Gasmoleküle von Helium oder Alkalien stoßen, zunächst nur die Hauptserienlinien und außerdem vielleicht (vgl. weiter unten eine andere Möglichkeit) die aus einem bis jetzt unbekannten Grunde sehr viel schwächeren Zweitnebenserienlinien angeregt werden, während die Erstnebenserienlinien gleicher Nummer unsichtbar bleiben. Bei wachsender Kathodenstrahlgeschwindigkeit werden indes auch diese Linien herauskommen und bei weiter wachsender Geschwindigkeit, also bei Anwachsen der Zahl der völligen Ionisierungen im Verhältnis zur Zahl der teilweisen, wird die Intensität der Erstnebenserienlinien sehr viel rascher als diejenige der Hauptserienlinien anwachsen; ja es ist sogar denkbar, daß bei genügend großer Geschwindigkeit die Erstnebenserienlinien sogar intensiver erscheinen als die Hauptserienlinien gleicher Nummer, während sonst, d. h. für den Fall kleiner Kathodenstrahlgeschwindigkeit, die Hauptserienlinien weitaus intensiver sind, wovon sie ja ihren Namen erhalten haben.

Die vorstehenden theoretischen Vorhersagen finden sich nun in Beobachtungen bestätigt, welche schon vor mehreren Jahren angestellt worden sind. So hat H. Rau (59) die Intensität von *He*-Linien für

1) Vgl. J. Stark, Elektrische Spektralanalyse chemischer Atome. S. Hirzel, Leipzig 1914.

verschiedene kleine Kathodenstrahlgeschwindigkeiten gemessen, so für 29,5, 30,1 und 33,5 Volt. Die He_I-Hauptserienlinie λ 3888 Å (zweites Glied) zeigte für diese drei Geschwindigkeiten angenähert eine gleich große Intensität, ebenso das zweite Glied der Zweitnebenserie λ 4713 Å (entsprechende Intensitäten 39, 42 und 45 in willkürlicher Maßeinheit); dagegen nahm die Intensität des zweiten Gliedes der Erstnebenserienlinie λ 4472 Å rasch mit wachsender Geschwindigkeit zu (entsprechende Intensitäten 19, 36, 40).

G. Gehlhoff und K. Rottgardt (18) haben interessante Beobachtungen an Alkalidämpfen mitgeteilt, welche durch die obigen Überlegungen ihre ungezwungene Deutung finden. Wie sie fanden, erscheint in der positiven Säule bei höherem Druck, also bei kleiner Kathodenstrahlgeschwindigkeit, in K- und Na-Dampf die Hauptserie in sehr großer Intensität, während diejenige der ersten Nebenserie sehr klein oder überhaupt nicht merklich ist. Dagegen ist in der negativen Glimmschicht, wo die primären Kathodenstrahlen eine viel größere Geschwindigkeit als in der positiven Säule haben, bei geeignetem Druck die erste Nebenserie sehr viel intensiver als die Hauptserie. Diese Beobachtung ist von Wichtigkeit; sie lehrt, daß die Hauptserie nicht unter allen Umständen vor der ersten Nebenserie durch ihre größere Intensität sich auszeichnet, daß vielmehr unter der Voraussetzung gleicher Trägerzahl (optisch und elektrisch freie Atomionen) der ersten Nebenserie hinsichtlich der Intensität der Vorrang gebührt.

Bevor der Einfluß der verschiedenen elektrischen Empfindlichkeit auf das Intensitätsverhältnis verschiedener Serien desselben Trägers an weiteren Erscheinungen geprüft wird, sei eine Feststellung allgemeiner Natur eingeschaltet. Die Ausdrucksweise „Spektrum eines Trägers" kann zu der Auffassung verleiten, daß alle Linien eines solchen Trägers unter allen Umständen gleichzeitig von dem einzelnen Träger emittiert oder absorbiert werden. Diese Auffassung kann in gewissen Fällen richtig sein; ja es ist denkbar, daß sie immer in der Wirklichkeit zutrifft. Als Vorbereitung auf die Erfahrung ist sie aber offenbar zu eng. So wurde bereits oben in Abschnitt 2 auf die Möglichkeit hingewiesen, daß verschiedene Frequenzen desselben Trägers verschiedenen Schwingungszuständen desselben entsprechen und daß sich diese zusammen mit jenen nicht gleichzeitig, sondern zeitlich hintereinander entwickeln. Und durch die obigen Darlegungen ist gezeigt, daß ein Träger, nämlich ein positives Ion, in verschiedenen Zuständen, nämlich elektrisch frei und unfrei, auftreten und in dem einen Zustand noch gewisse ihm eigentümliche Frequenzen betätigen kann, während ihm

die übrigen nur in anderen Zuständen (elektrisch frei) möglich sind. Aus diesen Gründen können die Trägerzahlen verschiedener Linien desselben Spektrums oder „desselben Trägers“ in der Volumeneinheit eines emittierenden oder absorbierenden Gases verschieden groß sein. So kann die spez. Trägerzahl einer Hauptserienlinie des Heliums oder eines Alkalis sehr viel größer sein als die spez. Trägerzahl einer Erstnebenserienlinie gleicher Nummer; ja es können sogar die spez. Trägerzahlen verschiedener Linien derselben Serie verschieden groß sein.

Ein Beispiel für diese allgemeine Feststellung liefern die Serienlinien der Alkalien. Bei mäßiger Temperatur etwa bis 400° sind die Dämpfe der Alkalien nur wenig völlig ionisiert, dagegen ist ihrer kleinen Ionisierungsspannung (Ionenenergie) wegen bei dieser Temperatur bereits eine merkliche Zahl ihrer Atome teilweise ionisiert, diese stellen also optisch freie positive Atomionen dar, die durch die Ankoppelung negativer Elektronen noch elektrisch unfrei sind. Darum können Alkalidämpfe von so niedriger Temperatur bereits wohl in den elektrisch unempfindlichen Hauptserienlinien absorbieren, dagegen noch nicht in den elektrisch empfindlichen Erstnebenserienlinien; es ist also dann die spez. Trägerzahl der Hauptserienlinien sehr groß im Verhältnis zur Trägerzahl der Erstnebenserienlinien. Dieses Verhältnis trifft selbst noch zu für die höhere Temperatur der Alkoholflamme und für den Saum der Bunsenflamme; hier erscheinen nämlich, wie P. Lenard (39, 41) feststellte, merklich intensiv nur die Haupt-, nicht die Erstnebenserienlinien, ohne daß die Ionisierung erheblich ist. Im Innern der Bunsenflamme, wo infolge der hohen Temperatur die Zahl völlig ionisierter Alkaliatome und somit die Zahl elektrisch freier Atomionen merklich ist, erscheinen neben den Haupt- auch die Erstnebenserienlinien.

Bis jetzt wurde das Verhältnis der Intensität einer Haupt- zu derjenigen der Erstnebenserienlinie gleicher Nummer mit ihren elektrischen Empfindlichkeiten und ihren spez. Trägerzahlen in Zusammenhang gebracht. Nun nimmt nach der bisherigen Erfahrung entlang einer jeden Serie die Frequenzänderung durch ein elektrisches Feld (elektrische Empfindlichkeit) zu. Darum ist zu erwarten, daß die obigen Ausführungen auch für das Intensitätsverhältnis zweier Linien derselben Serie gelten, daß also ein Atomion für eine Serienlinie niedriger Nummer bei der Ankoppelung eines Elektrons länger optisch frei bleibt als für eine Linie derselben Serie von höherer Nummer. Nun lassen sich zwar in der Tat mehrere Beobachtungen in diesem Sinne deuten. Aber ich möchte nicht behaupten, daß diese Deutung die einzig mögliche sei.

Es ist daneben auch mit folgender Möglichkeit zu rechnen. Wie ich gezeigt habe (106), klingt die Emission aufeinanderfolgender Linien einer Serie um so langsamer ab, je höher deren Nummer ist; es sieht so aus, als ob ihre Träger die ihnen entsprechenden Schwingungszustände zeitlich nacheinander durchlaufen. Demgemäß wird durch die Ankoppelung eines Elektrons an ein positives Atomion, das in der Entwicklung seiner aufeinanderfolgenden Frequenzen begriffen ist, die Betätigung der Frequenzen höherer Nummer nicht allein wegen ihrer größeren elektrischen Empfindlichkeit, sondern auch deswegen unterbunden, weil die Weiterentwicklung einer Reihe von Schwingungszuständen abgebrochen wird. Bei teilweiser Ionisierung (kleine Kathodenstrahlgeschwindigkeit), also bei früher Wiederanlagerung des abgetrennten Elektrons, können dann die späteren Serienfrequenzen in einem emittierenden oder absorbierenden Gas seltener im Vergleich zu den anfänglichen erreicht werden, als bei völliger Ionisierung, und es ist aus diesem Grunde die spez. Trägerzahl einer Linie niedriger Nummer im allgemeinen verschieden von der Zahl einer Linie höherer Nummer und das Verhältnis der spez. Trägerzahlen und somit der Intensitäten veränderlich mit den Versuchsbedingungen.

So kann man die Frage aufwerfen, ob das Intensitätsverhältnis aufeinanderfolgender Linien einer Serie, die durch den Stoß von Kathodenstrahlen angeregt werden, dann eine Funktion der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist, wenn diese nur wenig größer als die Ionisierungsspannung ist, wenn also das Verhältnis der Zahlen der völligen und der teilweisen Ionisierungen sich merklich mit ihr ändert. Eine solche Untersuchung hat H. Rau (59) an den Serienlinien des Heliums angestellt. In der nachstehenden Tabelle ist eine Messungsreihe von ihm für die He_{II}-Serien mitgeteilt. In ihr gibt die erste Spalte die Geschwindigkeit der lichterregenden Kathodenstrahlen, jede folgende Spalte für aufeinanderfolgende Glieder einer Serie die erregten Intensitäten in einer willkürlichen Einheit.

Geschwind.	Hauptserie		Erste Nebenserie			Zweite Nebenserie		
Volt	5016	3965	4922	4388	4143	5048	4438	4169
33,2	37	4	27	29	5,5	13	18	2,5
30,1	28	Spur	16	7	1	9	6,5	Spur
29,2	18	—	4	1,5	—	3,5	1,2	—

Wie man aus ihr ersieht, nimmt das Verhältnis der Intensität eines Gliedes zu derjenigen eines Gliedes höherer Nummer mit ab-

nehmender Geschwindigkeit bei Annäherung an die Ionisierungsspannung (20,5 Volt) rasch zu; dies gilt für jede Serie.

Nun scheint noch näher als die zwei oben gegebenen Deutungen dieser Erscheinung die Erklärung zu liegen, daß die Intensität der Erregung einer Linie unmittelbar mit der Geschwindigkeit des stoßenden Kathodenstrahls zusammenhängt, etwa wie es die Plancksche Hypothese annimmt. Dies ist aber unwahrscheinlich. Eine solche Annahme würde wohl verständlich machen, daß die Linie kleinerer Wellenlänge (höhere Gliednummer) von einer bestimmten Geschwindigkeit an weniger intensiv als die Linie größerer Wellenlänge in einer Serie angeregt wird; aber damit ist noch nicht der außerordentlich schnelle Gang des Intensitätsverhältnisses mit der Geschwindigkeit bei der Annäherung an die Ionisierungsspannung erklärt.

Zudem tritt die Erscheinung der Abnahme der Intensität entlang einer Serie nicht bloß im Falle der Emission, sondern auch im Falle der Absorption auf. So nimmt, wie mehrfach beobachtet wurde, entlang der Hauptserie eines Alkalidampfes die Intensität der Absorption mit steigender Gliednummer ab. Diese Erscheinung ist wohl dahin zu deuten, daß die spez. Trägerzahlen der aufeinanderfolgenden Seriensglieder nicht konstant sind, sondern mit wachsender Gliednummer abnehmen.

Was im Vorstehenden über die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Gliedern derselben Serie gesagt wurde, gilt vielleicht auch von dem Intensitätsverhältnis verschiedener Serien. Und die Vorsicht gebietet, die oben gegebene Deutung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Haupt- und ersten Nebenserie von der elektrischen Empfindlichkeit ihrer Linien nicht als die einzige mögliche Deutung zu betrachten. Es ist möglich, daß auch die Serien eines Trägers ebenso wie die Glieder einer Serie nicht gleichzeitig an dem einzelnen Träger auftreten, sondern zeitlich hintereinander sich entwickeln und es ist möglich, daß z. B. ein Glied der zweiten Nebenserie weder in Emission noch in Absorption erscheinen kann, wenn ihr Träger nicht zuvor den Schwingungsstand eines bestimmten Gliedes der ersten Nebenserie durchlaufen hat.

In dem Gedanken an diese Möglichkeit habe ich auch in den vorausgehenden Darlegungen zumeist davon abgesehen, die zweite Nebenserie in die Besprechung einzubeziehen, zumal auch die über sie bis jetzt vorliegenden Beobachtungen nicht ganz widerspruchsfrei sind. Man wird bei dem gegenwärtigen Stande der Forschung gut tun, die Vorgänge in einem Atomion, deren Ablauf Haupt- und Nebenserien

liefert, nicht zu einfach sich vorzustellen, sondern zunächst mit mehreren Möglichkeiten zu rechnen und sie durch sachgemäße experimentelle Untersuchungen zu prüfen. Und so erheben die oben gegebenen Deutungen durchaus nicht den Anspruch endgültig zu sein, sondern sie sollen nur vorläufig sein, die Fruchtbarkeit des Begriffes der optischen Freiheit zeigen und zu neuen Versuchen anregen. Außer den erwähnten hypothetischen Vorgängen mögen in den beobachteten Erscheinungen noch andere bis jetzt unbekannte Wirkungen spielen. So sei nur noch folgende Möglichkeit erwähnt. Wird ein Atomion eines Alkalis durch den Stoß eines schnellen Kathodenstrahls zur Lichtemission in seinen Serien angeregt, so mag die auf es übertragene Schwingungsenergie nach kurzem Verweilen in den ersten Frequenzen der Hauptserie auf Frequenzen der ersten, dann auf solche der zweiten Nebenserie dann sich verteilen, wenn das Atomion dauernd elektrisch frei bleibt. Wenn es indes gleich nach seiner Erzeugung und Anregung durch die Ankoppelung eines Elektrons elektrisch unfrei und auch für die erste Nebenserie optisch unfrei wird, dann wird die auf es übertragene Schwingungsenergie gezwungen sein, in den Frequenzen der Hauptserie zu verharren und in ihnen zur Emission zu kommen. Im zweiten Falle wird die Intensität der Hauptserie bei gleicher Trägerzahl größer sein als im ersten Falle.

Ein Fall, bei dessen Deutung mit verschiedenen Deutungsmöglichkeiten zu rechnen ist, dürfte folgende von P. Lenard (40) entdeckte Erscheinung sein. Wird in den Kohlelichtbogen in freier Luft ein Alkalisalz gebracht, so erscheinen die Hauptintensitäten der Serienlinien auf schalenförmige Hohlschichten („Hohlflammen“) verteilt, die auf den Kohlepolen aufsitzen. Diese Hohlflammen fallen nun für die verschiedenen Serien nicht zusammen, sondern sind konzentrisch in der Weise ineinandergeschachtelt, daß diejenige der Hauptserie den größten Durchmesser hat, die erste Nebenserie einen kleineren, die zweite Nebenserie einen noch kleineren. Diese Erscheinung wurde später von L. Puccianti (54, 55, 56), O. Oldenberg (48a) und J. Kramsztyk (37) weiter untersucht.

11. Anregung der Spektren mehrwertiger Ionen durch schnelle Kathodenstrahlen.

Wie bereits oben in Abschnitt 8 erwähnt wurde, vermögen Kathodenstrahlen die Atome zahlreicher chemischer Elemente mehrfach zu ionisieren. Dies ist daraus zu schließen, daß in den Kanalstrahlen

mehrfach geladene Ionen vorkommen, welche den ganzen Spannungsabfall vor der Kathode durchlaufen haben, also in der negativen Glimmschicht durch den Stoß von Kathodenstrahlen erzeugt worden sein müssen. Ob ihre Ionisierung ein- oder mehrstößig[1]) erfolgte, ist für das Folgende gleichgültig. Auf jeden Fall benötigt ein Kathodenstrahl zur mehrfachen Ionisierung eines Gasmoleküls mehr Energie als zur einfachen. Und wie die einfache Ionisierung erst dann einsetzen kann, wenn die Geschwindigkeit der stoßenden Kathodenstrahlen einen gewissen Schwellenwert überschreitet, so bewirken sie auch die zweifache Ionisierung erst oberhalb eines solchen Schwellenwertes. Und wie es sich für das einwertige Ion gezeigt hat, so werden auch die Linien des zweiwertigen Ions, das durch den Stoß von Kathodenstrahlen aus einem Gasmolekül gebildet wird, erst dann durch diesen Stoß angeregt werden können, wenn die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen einen bestimmten Schwellenwert, die Ionisierungsspannung für das zweiwertige Ion, überschritten hat.

Für ein Gas, das ein- und zweiwertige Ionen zu bilden vermag, sind demgemäß folgende Erscheinungen zu erwarten. Wächst die Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen, die in ihm verlaufen, langsam, ausgehend von einem kleinen Wert, so werden von ihnen zunächst nur die Linien des neutralen Moleküls zu merklicher Intensität angeregt, während die Linien der Ionen vollkommen unsichtbar bleiben. Überschreitet die Geschwindigkeit die Ionisierungsspannung für das einwertige Ion, so erscheinen in sehr raschem Übergang die Linien dieses Ions, und zwar die elektrisch unempfindlichen Linien etwas früher und intensiver als die elektrisch empfindlichen Linien. Bei weiter wachsender Geschwindigkeit regen die Kathodenstrahlen das Spektrum des einwertigen Ions in zunehmender Stärke an, während die Linien des zweiwertigen Ions immer noch gänzlich unsichtbar bleiben. Erst wenn die Ionisierungsspannung für das zweiwertige Ion überschritten wird, erscheinen plötzlich in rasch anwachsender Stärke neue Linien. Diese sind zweifellos dem zweiwertigen Ion zuzueignen und die Kathodenstrahlengeschwindigkeit (Spannung), bei welcher sie zu erscheinen beginnen, ist angenähert gleich der Ionisierungsspannung für das zweiwertige Ion.

Die vorstehende allgemeine Überlegung gilt sowohl für den Fall eines einatomigen wie für den Fall des mehratomigen Gasmoleküls

[1]) Vgl. J. Stark, Bericht über die Ionisierung usw. Jahrb. d. Rad. u. El. 13, 395, 1916.

Für den ersten Fall liegen bereits wertvolle Messungen von H. Rau (59) an den Linien des Heliums vor. Wie bereits mitgeteilt wurde, regen die Kathodenstrahlen die bekannten He_{I}-(Helium) und He_{II}-(Parhelium)Serien dicht oberhalb der Ionisierungsspannung des Heliums (20,5 Volt) in rasch ansteigender Intensität an. Und wie hieraus und auch aus dem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt dieser Serien gefolgert wurde, ist ihr Träger das einwertige positive He^{+}-Atomion. Als nun H. Rau die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen weiter steigerte, setzte ungefähr bei 80 Volt plötzlich die Emission der Linie λ 4686 Å ein, während Aufnahmen bei 75 Volt noch keine Spur der Linie zeigten. Nun ist diese Linie zweifellos eine Heliumlinie, da sie auch vom Funken in reinem Helium zur Emission gebracht wird. So ist zu folgern, daß der Träger der Linie λ 4686 das zweiwertige positive He^{++}-Atomion ist. Unter den gleichen Umständen erhielt Rau auch das erste Glied (λ 4541) der sogenannten Pickeringschen Serie, welche bekanntlich zuerst in Sternspektren beobachtet und irrtümlich dem Wasserstoff zugeschrieben wurde. Auch diese Serie hat demnach das He^{++}-Ion als Träger.

Ein weiteres Beispiel, das freilich noch eingehender Untersuchung bedarf, bildet Argon. Diejenigen seiner Linien, welche gemäß ihrem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt das Ar^{+}-Ion als Träger haben, werden durch die langsamen Kathodenstrahlen der positiven Säule, deren Geschwindigkeit bei kleiner Stromdichte ja nur wenig größer als die Ionisierungsspannung ist, intensiv angeregt und liefern das rote Ar-Spektrum, das so nach seiner Gesamtfarbe benannt ist. Die Ar-Linien, welche gemäß ihrem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt mehrwertige Atomionen als Träger haben, erscheinen bei jener kleinen Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen nicht merklich intensiv in der positiven Säule, jedoch werden sie intensiv in der negativen Glimmschicht durch die hier viel schnelleren Kathodenstrahlen (Geschwindigkeit größer als 200 Volt) angeregt. Und so ist auch aus diesem Verhältnis zu schließen, daß ihre Träger mehrwertige positive Atomionen sind. Bei Argon ist nun durch die elektromagnetische wie durch die spektrale Analyse (vgl. Abschnitt 8) das Vorkommen von Ar^{+++}-Ionen neben Ar^{++}-Ionen nachgewiesen. In seinem Falle ist darum für die Linien dieser Ionen folgendes zu erwarten. Wenn nach Überschreitung der Ionisierungsspannung für das Ar^{+}-Ion die Kathodenstrahlgeschwindigkeit weiter wächst, wird zu der Emission der Linien des Ar^{+}-Ions plötzlich diejenige der Linien des Ar^{++}-Ions hinzutreten, wenn die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen die Ionisierungsspannung für das Ar^{++}-Ion über-

schreitet. Die Ar^{+++}-Linien werden indes auch dann noch unsichtbar bleiben und erst dann plötzlich herauskommen, wenn die Kathodenstrahlgeschwindigkeit beim Weiterwachsen die Ionisierungsspannung für das Ar^{+++}-Ion erreicht. Auf diese Weise würden sich die Ar^{++}-Linien von den Ar^{+++}-Linien trennen lassen, was der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt nicht sicher machen läßt. Eine eingehende Untersuchung des *Ar*-Spektrums unter den vorstehenden Gesichtspunkten ist erwünscht.

Nach diesen Beispielen für den Fall eines einatomigen Gasmoleküls sei nun der Fall des zweiatomigen Moleküls behandelt. Er liegt erheblich schwieriger und ist experimentell bis jetzt nur sehr wenig untersucht. Wie ich darlegte[1]), ist zwar mit der Möglichkeit der Bildung von zweiwertigen zweiatomigen Molekülionen durch den Stoß von Kathodenstrahlen ernstlich zu rechnen, aber doch ist dieser Vorgang noch nicht experimentell, etwa durch die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen erwiesen. Die nachstehenden Ausführungen sind darum nur vorläufiger Natur, wenn sie auch viel Wahrscheinlichkeit für sich haben. Die Schwierigkeit des Falles liegt darin, daß mehratomige Gasmoleküle durch den Stoß von Kathodenstrahlen chemisch in einzelne Atome im allgemeinen zu einem gewissen Bruchteil dissoziiert werden; man hat infolgedessen neben den Spektren der mehratomigen Molekülionen auch noch mit denjenigen der ein- und mehrwertigen Atomionen zu rechnen.

Bei dem H_2-Molekül ist lediglich die Bildung des H_2^+-Ions möglich; das H_2^{++}-Molekülion kann deswegen nicht bestehen, weil seine zwei positiven Hälften die zwei sie verbindenden Valenzelektronen verloren haben und sich unter der wechselseitigen Abstoßung voneinander trennen. Dagegen ist mit der Bildung des N_2^{++}-Molekülions aus dem N_2-Molekül infolge des Stoßes von Kathodenstrahlen zu rechnen. Denn dieses Ion enthält von den sechs verbindenden Valenzelektronen des N_2-Moleküls noch vier, welche zur Aufrechterhaltung der Verbindung zwischen den zwei Hälften (positiven Ladungen) genügen mögen. Nun wurde oben gezeigt, daß langsame Kathodenstrahlen, deren Geschwindigkeit nahe der Ionisierungsspannung des N_2-Moleküls liegt, die positiven Stickstoffbanden an dem N_2^+-Ion in der positiven Säule bei kleiner Stromdichte zur Emission bringen. Die schnellen Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht (Geschwindigkeit größer als 200 Volt) regen außer den positiven Banden noch weitere, die soge-

1) J. Stark, Bericht über die Ionisierung usw. Jahrb. d. Rad. u. El. **13**, 395, 1916.

nannten negativen Stickstoffbanden, an. Nun zeigen diese nach W. Hermann (28) und H. Wilsar (142a) keinen Kanalstrahlen-Doppler-Effekt[1]; somit können sie nicht positive Atomionen als Träger haben. Es liegt vielmehr die Vermutung nahe, daß die negativen Stickstoffbanden ebenso wie die positiven einem mehratomigen Träger zuzuordnen sind; und da sie erst bei einer größeren Kathodenstrahlgeschwindigkeit als diese angeregt werden, ist ihr Träger wahrscheinlich das N_2^{++}-Ion. Daß die negativen Stickstoffbanden eine größere Kathodenstrahlgeschwindigkeit zur Anregung als die positiven verlangen, haben E. Gehrcke und R. Seeliger (23) auch mit dem oben im Abschnitt 9 beschriebenen Verfahren festgestellt; nach G. Fulcher (15) werden sie erst bei einer Geschwindigkeit von ungefähr 40 Volt sichtbar und bei 50 Volt sehr intensiv.

Der Übersichtlichkeit halber wurde an die Darlegung des Grundgedankens über die Anregung der Spektren mehrwertiger Ionen gleich seine Beleuchtung durch einzelne Beispiele angeschlossen. Es ist nun noch die Besprechung eines Einwandes nachzutragen, welcher die Eindeutigkeit der behandelten Erscheinung in Frage zu stellen scheint. Man kann es nämlich als möglich bezeichnen, daß auch Linien desselben Trägers durch Kathodenstrahlen von verschiedener Geschwindigkeit zu erheblich verschiedener Intensität angeregt werden. Man kann sich etwa vorstellen, daß verschiedene Linien desselben Trägers verschiedene Elektronen als Zentren haben, die in verschiedenen Tiefen unter der Atomoberfläche liegen; so mögen die langsamen Kathodenstrahlen nur eben in die Atomoberfläche eindringen und die hier liegenden Elektronen anregen, die schnellen Strahlen dagegen mögen bis in das Atominnere vordringen und dann auch die dort befindlichen Zentren in ausstrahlende Schwingungen versetzen. Im ersten Falle mögen diese tiefer liegenden Zentren dadurch vor dem elektromagnetischen Impuls von Seiten des stoßenden Kathodenstrahls geschützt werden, daß er von Elektronen an der Atomoberfläche abgefangen wird. Auf eine solche Schirmwirkung der oberflächlichen Elektronen gegenüber dem Atominnern läßt der Vergleich der Effekte des elektrischen Feldes auf die Serie des Aluminiums und Quecksilbers[2]) schließen, sowie der Umstand, daß dieser Effekt an entsprechenden Linien verschiedener Elemente in einer Vertikalreihe des periodischen

1) Die gegenteilige Angabe von G. Fulcher (14) konnte Wilsar bei einer Nachprüfung nicht bestätigen.

2) G. Wendt u. R. A. Wetzel, Ann. d. Phys. **50**, 419, 1916.

Elements mit wachsendem Atomgewicht zunimmt. Gleichwohl ist die vorstehende Überlegung in den oben angeführten Fällen nicht zutreffend; dies geht ja bereits aus dem bestätigenden Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt hervor. Sodann ist folgende quantitative Seite zu beachten. Werden gemäß dem gemachten Einwand Linien desselben Trägers von verschiedenen Kathodenstrahlgeschwindigkeiten in verschiedener Stärke angeregt, so kann die Emission der schwerer anregbaren Linien doch nicht so rasch von der Intensität Null auf einen erheblichen Wert hinaufschnellen, wie der Grundgedanke dieses Abschnitts verlangt und die Erfahrung im Falle mehrfacher Ionisierung bestätigt, wenn die Geschwindigkeit einen ausgezeichneten Wert, angenähert die jeweilige Ionisierungsspannung, überschreitet.

12. Bogen- und Funkenspektren.

In den Lehrbüchern der Spektralanalyse sind für die meisten Elemente zwei Spektren mitgeteilt, je ein Bogen- und ein Funkenspektrum. Beim Vergleich der zwei Spektren findet man in der Regel fast alle Bogenlinien im Funkenspektrum wieder; dagegen treten in diesem außerdem weitere Linien auf, die im Bogenspektrum gar nicht oder nur sehr lichtschwach erscheinen; zudem ist das Intensitätsverhältnis der Bogenlinien in der Regel im Bogen ein anderes als im Funken. Der Grund, warum die Spektren der Elemente bis jetzt überwiegend nur unter den Bedingungen des Bogens und des Funkens ausgemessen worden sind, liegt darin, daß sie unter diesen Bedingungen leicht lichtstark zu erhalten sind; ferner setzten sich viele spektralanalytischen Untersuchungen lediglich die Messung von Wellenlängen zum Ziel und ohne weitere Fragestellung und sachgemäße Wahl der Versuchsbedingungen benützten sie die leicht herzustellenden Lichtquellen, Lichtbogen und Funken. Es ist aber heute nach der ungeheuerlichen Anhäufung von Wellenlängen-Messungen an der Zeit, die Versuchsbedingungen des Bogen- und Funkenspektrums unter dem Gesichtspunkt der Art ihrer Träger und der elementaren Vorgänge ihrer Anregung genauer ins Auge zu fassen und miteinander zu vergleichen.

Im Falle der metallischen Elemente sind die Bogenspektren zumeist in der Weise erzeugt worden, daß das reine Metall oder eines seiner Salze in den Gleichstromlichtbogen in freier Luft bei einer Stromstärke von 2—20 Amp. eingeführt wurde; die Aufnahme des Spektrums geschah in der Regel an der positiven Säule des Lichtbogens. Das Funkenspektrum andererseits wurde in der Weise gewonnen, daß

zwischen Polen aus dem zu untersuchenden Metall ein oszillatorischer Funke in einem Kreis erheblicher Kapazität, mäßiger Selbstinduktion und kleinen Widerstandes in freier Luft hergestellt wurde. Nun ist der oszillatorische Funke, wie ich darlegte [1]), ein Wechselstromlichtbogen von verhältlich sehr großer Stromstärke und Frequenz, und da auch im Falle des Funkens das Spektrum zumeist an der positiven Säule aufgenommen wurde, so stimmen die Bedingungen des Bogen- und des Funkenspektrums insofern überein, als sie beide in der positiven Säule eines Lichtbogens zur Emission kommen. Der für die Verschiedenheit der zwei Spektren maßgebende Unterschied der Bedingungen ist nicht etwa der Umstand, daß das Bogenspektrum von einem konstanten Strom, das Funkenspektrum von einem sehr rasch schwingenden Strom angeregt wird; sondern sie wird bedingt durch den Unterschied der momentanen Stromstärken und der Temperaturen in den zwei Fällen. Während nämlich im Falle des Lichtbogens die momentane Stromdichte in der positiven Säule von der Ordnung 10 Amp. $\times$ cm^{-2} ist, übersteigt sie im oszillatorischen Funken 1000 Amp. $\times$ cm^{-2}, angenähert im gleichen Verhältnis ist im Funken die momentane spez. elektrische Leistung (Amp. $\times$ Volt $\times$ cm^{-3}) größer als im Lichtbogen, darum angenähert in dem gleichen Verhältnis auch die momentanen Temperaturen und die mittleren Quadrate der Geschwindigkeiten der vorkommenden Gasmoleküle, soweit in diesen Fällen der Begriff der thermodynamischen Temperatur überhaupt noch mit Annäherung angewandt werden darf.

Die Strahlungserreger in der positiven Säule des Bogens und somit des Funkens sind nun gemäß den Ausführungen in Abschnitt 9 die Kathodenstrahlen in der positiven Säule. Sie haben also relativ zu den übrigen Gasmolekülen in ihr im Falle des oszillatorischen Funkens eine erheblich größere mittlere Geschwindigkeit als im Falle des Lichtbogens. In dessen Spektrum erscheinen darum überwiegend diejenigen Linien, deren Träger bereits durch langsame Kathodenstrahlen erzeugt und zu Lichtemission angeregt werden können, also das Spektrum des nicht dissoziierten neutralen Gasmoleküls und des einwertigen Molekülions im Falle der Mehratomigkeit des Gasmoleküls und das Spektrum des neutralen Atoms und des einwertigen Atomions im Falle der Einatomigkeit des Gasmoleküls. Im Funken dagegen bewirken die viel schnelleren Kathodenstrahlen im Falle der Mehratomigkeit des Gasmoleküls eine erhebliche Dissoziierung des Moleküls, so

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12, 712, 1902.

daß nunmehr auch das Spektrum des neutralen Atoms zur Emission kommen kann; außerdem können sie neben einwertigen auch mehrwertige Atomionen erzeugen und so deren Spektren zur Emission bringen.

Nachdem so der Grund für den Unterschied der Bogen- und Funkenspektren aufgedeckt ist, kann diesen Bezeichnungen, insbesondere dem Bogenspektrum, ein weiterer Sinn (93) gegeben werden, als es bis vor kurzem in der Regel geschehen ist. Es können nämlich zwei extreme Fälle der Lichtemission von Seite der positiven Säule, mag sie dem Glimmstrom oder dem Lichtbogen angehören, unterschieden werden, erstens der Fall kleiner Kathodenstrahlgeschwindigkeit und kleiner Stromdichte, der allgemeine Fall des Bogenspektrums, zweitens der Fall großer Kathodenstrahlgeschwindigkeit und großer Stromdichte, der Fall des Funkenspektrums; soweit der Begriff der thermodynamischen Temperatur wenigstens mit Annäherung noch auf die positive Säule anwendbar ist, kann auch das Bogenspektrum als dasjenige mäßiger Temperatur, das Funkenspektrum als dasjenige hoher Temperatur bezeichnet werden. Das Bogenspektrum läßt sich natürlich gemäß dem Vorstehenden durch Erhöhung der Stromdichte kontinuierlich in das Funkenspektrum verwandeln.

Diese allgemeinen Darlegungen seien nun durch einige Beispiele veranschaulicht. Die positive Säule in Wasserstoff liefert bei mäßiger Stromdichte in überwiegender Stärke das Spektrum des H_2-Moleküls (erstes Schumannsches Spektrum) und das Spektrum des H_2^+-Molekülions, diese stellen das Bogenspektrum des Wasserstoffs dar. Die große Stromdichte des Glimmstroms in einer Haarröhre oder des oszillatorischen Funkens vor allem bei höherem Druck dagegen verleiht dem Funkenspektrum des Wasserstoffs die größere Intensität, nämlich demjenigen des H-Atoms (zweites Schumannsches Spektrum) und des H^+-Atomions.

Das Bogenspektrum des Heliums erscheint in der positiven Säule des Glimmstroms bei mäßiger Stromdichte, es sind dies die H_{I}- und H_{II}-Serien des He^+-Atomions, während die Linien des He^+-Ions vollkommen fehlen. Im Lichte des oszillatorischen Funkens dagegen treten neben jenen Linien die Linien des He^{++}-Ions in beträchtlicher Intensität auf und bilden so das von Fowler[1]) aufgefundene Funkenspektrum des Heliums (102).

Ähnlich enthält das sichtbare Bogenspektrum des Argons, das sogenannte rote Ar-Spektrum, fast nur Linien des Ar^+-Ions, es wird bei

1) A. Fowler, Nat. Roy. Astron. Soc. **73**, Nr. 2, Dez. 1912.

kleiner Stromdichte an der positiven Säule des Glimmstroms erhalten; sein Spektrum bei großer Stromdichte im oszillatorischen Funken dagegen; das sogenannte blaue *Ar*-Spektrum, zeigt neben den Linien des *Ar*+-Ions in großer Intensität Linien des *Ar*++- und vielleicht auch des *Ar*+++-Ions.

In den vorstehenden Beispielen ist der Unterschied zwischen dem Bogen- und Funkenspektrum besonders groß und durch das Auftreten der Spektren verschiedener Träger gekennzeichnet. In anderen Fällen ist der Unterschied zwischen den zwei Spektren nicht so ausgeprägt oder es liegen zwischen den äußersten Fällen kleiner und sehr großer Stromdichte Übergangsstufen von besonderem spektralen Charakter. So zeigt die positive Säule in Stickstoff bei kleiner Stromdichte im Sichtbaren nur die positiven Banden des N_2+-Moleküllons (Bogenspektrum kleinster Stromdichte), bei größerer Stromdichte und bei niedrigem Druck treten dazu lichtschwach noch Linien des *N*+-Ions und bei 10 Amp. $\times$ cm^{-1} und atmosphärischem Druck infolge chemischer Dissoziierung des N_2-Moleküls die Banden (sogenannten Cyanbanden) des *N*-Atoms (Bogenspektrum mittlerer Stromdichte), bei der großen Stromdichte des oszillatorischen Funkens endlich erscheinen in überwiegender Intensität neben den erwähnten Spektren die Linien des *N*++- und wahrscheinlich auch des *N*+++-Ions (Funkenspektrum).

Die Dämpfe zahlreicher Metalle, welche leicht mehrfach ionisiert werden können, liefern in der Lichtbogensäule in freier Luft, da deren Temperatur erheblich ist, neben dem Spektrum der einwertigen Atomionen (Bogenspektrum kleiner Stromdichte) bereits intensiv Linien der zweiwertigen Atomionen; so erscheinen im Bogenspektrum der alkalischen Erden neben den Dupletserien, deren Träger das einwertige Atomion ist, die Tripletserien, welche wahrscheinlich dem zweiwertigen Atomion zuzueignen sind (vgl. Abschnitt 17). Diejenigen Linien solcher Metalle, welche erst im oszillatorischen Funken intensiv herauskommen, haben vermutlich Atomionen als Träger, welche mehr als zweiwertig sind.

Wie besonders die letzten Beispiele lehren, ist die Zuordnung des Bogenspektrums und der im Funken neu erscheinenden Linien zu bestimmten Trägern von Fall zu Fall verschieden und es können die Funkenlinien nicht mit Sicherheit einem höherwertigen Atomion zugeordnet werden; zudem mögen verschiedene Gruppen der Bogen- und der Funkenlinien innerhalb desselben Spektrums verschiedene Träger haben. So kann der Vergleich des Bogen- und des Funkenspektrums nicht für sich allein als ein zuverlässiges Verfahren zur Ermittlung der

Spektren bestimmter Träger gelten; er kann höchstens als eine andeutende oder bestätigende Hilfsuntersuchung neben zuverlässigeren Verfahren zu jenem Zweck benützt werden. Die Ermittlung des Bogen- und Funkenspektrums eines Elements diente in erster Linie nur der Messung von Wellenlängen. Diese Aufgabe ist ja in den letzten Jahrzehnten von zahlreichen Beobachtern in qualitativer und quantitativer Hinsicht so ausgiebig gelöst worden, daß der Bedarf auf diesem Gebiet wohl für lange Zeit gedeckt ist. Statt der spektralen Untersuchung der Elemente unter dem etwas armen Gesichtspunkt des Bogen- und Funkenspektrums sind gegenwärtig Untersuchungen unter dem Gesichtspunkt der Träger von Spektren zeitgemäß, also die Untersuchung der Spektren, welche von langsamen und schnellen Kanalstrahlen in ruhender oder bewegter Intensität, ferner von langsamen und schnellen Kathodenstrahlen unter gut definierten Versuchsbedingungen zur Emission gebracht werden.

13. Kontinuierliches bei der Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion.

Oben S. 156 wurde bereits die Vermutung begründet, daß bei der Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion ein kontinuierliches Spektrum emittiert wird, indem das Quantenpaar aus Ion und Elektron von dem optisch scharfen Gleichgewichtszustand des positiven Ions bis zu dem optisch scharfen Gleichgewichtszustand des neutralen Atoms oder Moleküls eine kontinuierliche Reihe nicht stabiler Zwischenzustände durchläuft. Die Energiequelle dieser Emission kann ausschließlich die potentielle Energie des Ions und Elektrons in bezug aufeinander sein, um welche sich die beiden optisch scharfen Gleichgewichtszustände unterscheiden; sie mag aber in gewissen Fällen zum Teil auch von der Schwingungsenergie herrühren, welche kurz vor Beginn der Anlagerung durch den Stoß eines Kathoden- oder Kanalstrahls auf das Innere des Ions übertragen wurde. In welchem Verhältnis diese beiden Energiequellen in den einzelnen Fällen wirksam sind, läßt sich zur Zeit noch nicht entscheiden. Die Erforschung der vermuteten Art eines kontinuierlichen Spektrums eines Gases hat nämlich erst vor kurzer Zeit begonnen. Unter den in Abschnitt 2 entwickelten Gesichtspunkten habe ich kürzlich (109) die Bedingungen vorhergesagt, unter denen zwei kontinuierliche Spektren des Wasserstoffs auftreten, und habe sie dann auch auf den ersten Anhieb aufgefunden.

Es wurde ja oben S. 163 daran erinnert, daß in einem Kanal-

strahlenbündel unter den Bedingungen intensiver Lichtemission infolge der Zusammenstöße der Kanalstrahlen mit ruhenden Gasmolekülen eine wechselseitige Umbildung von neutralen und positiven Strahlen statthat. Ein erheblicher, unter Umständen der größte Teil der neutralen Strahlen besteht aus Quantenpaaren, welche in der Umlagerung zwischen dem Zustand des optisch scharfen neutralen Atoms und des positiven Atomions begriffen sind. So ist zu erwarten, daß ein Bündel Wasserstoff-Kanalstrahlen außer den Linien der H^+-Ionen und den Linien der von ihnen erzeugten H_2^+-Ionen intensiv auch ein kontinuierliches Spektrum zur Emission bringt. Diese Erwartung fand ich vollauf bestätigt. Wasserstoff-Kanalstrahlen in reinem Wasserstoff liefern nämlich. wenn sie intensiv die Balmersche H^+-Serie emittieren, gleichzeitig ein mindestens ebenso intensives kontinuierliches Spektrum im Ultraviolett zwischen λ 360 und 200 $\mu\mu$ mit einem breiten Höchstwert der Intensität bei λ 250 $\mu\mu$. Dieses kontinuierliche Spektrum kann keineswegs aus einer Verbreiterung zahlreicher dicht nebeneinanderliegender Linien entsprungen sein; denn Wasserstoff besitzt in jenem Spektralgebiet überhaupt keine Linien. Der größere Teil der kontinuierlichen Intensität der H-Kanalstrahlen wird wohl bewegt sein, wie der Doppler-Effekt der H^+-Serienlinien, ein Teil mag auch ruhend und denjenigen Quantenpaaren zuzueignen sein, welche sich aus teilweise oder völlig ionisierten H-Atomen infolge der Dissoziierung von H_2-Molekülen durch den Stoß von Kanalstrahlen bilden. In welchem Verhältnis diese zwei Intensitäten vorkommen, wird sich abschätzen lassen, wenn man die H-Kanalstrahlen einmal in Wasserstoff, das andere Mal in einem anderen Gas verlaufen läßt. Im ersten Falle erhält man nämlich die Summe aus der bewegten und der ruhenden Intensität des kontinuierlichen Spektrums, im zweiten Falle allein die bewegte Intensität.

Ein zweites kontinuierliches Spektrum des Wasserstoffs ist für das Quantenpaar aus dem H_2^+-Ion unter Bedingungen zu erwarten, unter welchen zahlreiche solche Quantenpaare etwa infolge zahlreicher teilweiser Ionisierungen auftreten. Dies ist, wie bereits oben S. 209 dargelegt wurde, im Anfang der positiven Schicht oder auch in der ungeschichteten positiven Säule bei höherem Gasdruck der Fall. In der Tat fand ich im Anfang der positiven Schicht in Wasserstoff, besonders in der blauen Schicht ein ziemlich intensives kontinuierliches Spektrum und konnte feststellen, daß dieses nicht etwa einer Verunreinigung zuzuschreiben ist, da es auch in reinem Wasserstoff auftritt. Fig. 1 und 2 auf der beigegebenen Tafel lassen dieses kontinuierliche Spektrum im Anfang der Schicht neben den scharfen Linien des H_2^+-Ions erkennen. Daß es nicht etwa

durch eine fehlerhafte Optik des angewandten Spektrographen vorgetäuscht wird, lehrt der Vergleich der Spektrogramme in Fig. 1 und 2 mit demjenigen in Fig. 3. Dieses wurde mit demselben Spektrographen an der negativen Glimmschicht aufgenommen, wo die Zahl der teilweisen Ionisierungen im Verhältnis zu derjenigen der völligen sehr viel kleiner ist als im Anfang der positiven Schicht. Das blauviolette kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs, das ich dem Quantenpaar aus dem H_2+-Ion zueigne, hat nach abschätzenden Versuchen seine größte Intensität im Violett, es erstreckt sich darüber hinaus ungefähr bis λ 230 $\mu\mu$. Ich vermute, daß es auch in folgenden Fällen bei spektraler Beobachtung sich auffinden läßt. E. Gehrcke und R. Seeliger (23) haben beobachtet, daß langsame Kathodenstrahlen reinen Wasserstoff zu einer Emission veranlassen, deren Gesamtfarbe dunkelblau ist; ebenso hat H. Rau (59) für wenig mehr als 11,5 Volt (Ionisierungsspannung des Wasserstoffs) Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen ein schwaches blaues Leuchten beobachtet. Blau ist auch die Gesamtfarbe des blauvioletten kontinuierlichen Spektrums; daher rührt die Farbe der blauen Wasserstoffschicht. Und hätten Gehrcke, Seeliger und Rau das von ihnen beobachtete blaue Leuchten eingehend untersucht, hätten sie wohl das kontinuierliche blauviolette Spektrum des Wasserstoffs aufgefunden.

Nach dieser Mitteilung von Beobachtungen ist nun noch ein Einwand zu erörtern, der gegen die von mir gegebene Deutung der zwei kontinuierlichen Spektren des Wasserstoffs geltend gemacht werden könnte. Man könnte nämlich auf den ersten Blick geneigt sein, den Ursprung dieser Spektren in der Beschleunigung freier Elektronen zu suchen, sei es der Elektronen, welche als primäre Kathodenstrahlen in der positiven Schicht auf Gasmoleküle stoßen, sei es der Elektronen, welche als sekundäre Kathodenstrahlen durch den Stoß von Kathoden- oder Kanalstrahlen auf Gasmoleküle aus diesen frei gemacht werden. Gewiß wird die Beschleunigung der primären und sekundären Kathodenstrahlen bei Stößen auf Gasmoleküle die Emission eines kontinuierlichen Spektrums zur Folge haben; aber dessen Intensität kann in dem untersuchten Spektralgebiet nur ein sehr kleiner Bruchteil der beobachteten Intensität der zwei kontinuierlichen Wasserstoffspektren sein. Denn diese haben im Sichtbaren nur eine sehr geringe Intensität für den Fall der negativen Glimmschicht und der Kanalstrahlen, obzwar in diesen beiden Stromgebieten die sekundären Kathodenstrahlen angenähert dieselben Geschwindigkeiten entwickeln wie in der positiven Schicht.

Das Auftreten der zwei kontinuierlichen Spektren des Wasserstoffs ist besonders lehrreich, weil die Bedingungen des Auftretens für den Zweck der Deutung ihres Ursprungs durchsichtig sind. Wie nun im allgemeinen jede Eigenschaft eines Elements bei den übrigen sich wiederfindet, wenn auch in verschiedenem Grade, so dürfen wir auch bei anderen Elementen das Auftreten von kontinuierlichen Spektren unter ähnlichen Bedingungen wie bei Wasserstoff erwarten. In der Tat liegen in der Literatur bereits Beobachtungen vor, welche unter den theoretischen Gesichtspunkt dieses Abschnitts zu rücken sind.

So liefern die Dämpfe von Alkalien neben ihren bekannten Serien, welche ja der Balmerschen $H+$-Serie entsprechen, ein kontinuierliches Spektrum unter Bedingungen, unter welchen die teilweise Ionisierung ihres einatomigen Moleküls häufig vorkommt. Dieser Fall liegt vor bei der positiven Säule in Alkalidämpfen von erheblichem Druck und bei kleiner Stromdichte, wenn also die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen in ihr vielfach nur zur teilweisen Ionisierung ausreicht. So haben E. Wiedemann und G. C. Schmidt (136), A. Kalähne (34) G. Gehlhoff und R. Rottgardt (18) an der positiven Säule in Natriumdampf ein kontinuierliches Band zwischen λ 535 und 480 $\mu\mu$ beobachtet, die zwei letzten Beobachter auch an Kaliumdampf. Ein anderer Fall großer Häufigkeit teilweiser Ionisierung liegt bei den Dämpfen der Alkalien in der Bunsen- und Knallgasflamme vor, deren Temperatur zur beginnenden Ionisierung dieser Elemente ja gerade hinreicht. Unter dieser Bedingung haben nun bereits G. Kirchhoff und R. Bunsen (36) das Auftreten kontinuierlicher Flammenspektren von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium beobachtet. Und zahlreiche Forscher haben diese Beobachtung später bestätigt. Unter ihnen sind besonders J. M. Eder und E. Valenta (8) zu erwähnen, welche schöne photographische Aufnahmen jener Spektren mitteilen, ferner P. Lenard (41), der jene kontinuierlichen Spektren in Zusammenhang mit der Ionisierung brachte, und F. Leder (38), der durch photometrische Messungen feststellte, daß die Intensitätsverteilung jener Spektren für verschiedene Salze desselben Metalles dieselbe, aber von Metall zu Metall verschieden ist.

Da die alkalischen Erden ebenso wie die Alkalien in der Bunsen- und Knallgasflamme den Beginn einer Ionisierung zeigen, wenn auch in geringerem Grade als diese, so ist auch für sie ein charakteristisches kontinuierliches Flammenspektrum zu erwarten. Ein solches haben Eder und Valenta (8) in der Tat an Kalziumsalzdämpfen in der Bunsenflamme beobachtet.

Wie im Falle des Wasserstoffs erscheint das kontinuierliche Spektrum der Alkalien und alkalischen Erden unter Bedingungen, welche es als am wahrscheinlichsten erscheinen lassen, daß es bei der Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion emittiert wird, daß es also das Quantenpaar aus dem einwertigen positiven Atomion jener Elemente als Träger hat.

Ein weiteres Element, bei welchem das Quantenpaar aus dem einwertigen Atomion als Träger eines kontinuierlichen Spektrums angesprochen werden muß, ist das Quecksilber. Zuerst hat E. Warburg (135), an der positiven Säule in Quecksilberdampf bei erheblichem Druck und kleiner Stromstärke, also bei kleiner Geschwindigkeit der erregenden Kathodenstrahlen ein ziemlich intensives kontinuierliches Spektrum im Grün beobachtet und A. Kalähne (34) stellte durch photometrische Messungen fest, daß seine Intensität bei konstanter Stromstärke rasch mit steigendem Drucke zunimmt, ein Verhalten, das ich auch für das blauviolette kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs in abschätzenden Beobachtungen feststellen konnte. Es tritt auch wie dieses, wie ich gelegentlich beobachtete, intensiv in dem Anfang einer positiven Schicht in Quecksilberdampf auf, dem etwas Wasserstoff beigemischt ist. Die Gesamtfarbe des kontinuierlichen *Hg*-Spektrums unter diesen Bedingungen erscheint dem Auge grün, mit dem Spektrographen untersucht erweist es sich aus mehreren breiten kontinuierlichen Banden im Grün, Blau, Violett und Ultraviolett zusammengesetzt (119).

Daß der Träger dieses kontinuierlichen *Hg*-Spektrums nicht das optisch scharfe neutrale *Hg*-Atom sein kann, ist daraus zu folgern, daß es an einer 6 m langen *Hg*-Dampfsäule von 750 mm Druck bei 355° Temperatur noch nicht angedeutet in Absorption erscheint. Gleichwohl muß sein Träger die Gesamtladung Null haben, also elektrisch neutral sein, denn er wird durch ein elektrisches Feld nicht von seiner Bahn abgelenkt, wie ich an dem leuchtenden *Hg*-Dampf feststellte (65), der aus der positiven Säule des *Hg*-Lichtbogens bei niedrigem Druck in ein Seitengefäß durch ein querachsiges elektrisches Feld in diesem strömt. Von Bedeutung in diesem Zusammenhang ist auch die Beobachtung (65), daß das Leuchten in der Gesamtfarbe des kontinuierlichen Spektrums durch die Dampfströmung von dem Orte seines Ursprunges nach benachbarten Orten in merklicher Intensität fortgeführt werden kann und hierbei noch nach $1 \cdot 10^{-4}$ sec nach dem Austritt aus seinem Ursprungsgebiet merklich ist; das Leuchten im kontinuierlichen *Hg*-Spektrum klingt also ziemlich langsam ab.

Alle diese Beobachtungen finden ihre ungezwungene Deutung durch

die Annahme, daß das kontinuierliche *Hg*-Spektrum von grüner Gesamtfarbe das neutrale Quantenpaar aus dem *Hg*+-Ion als Träger hat, also bei der Anlagerung eines Elektrons an das *Hg*+-Ion emittiert wird. In den obigen Beobachtungen erfolgte die Ionisierung des *Hg*-Atoms durch den Stoß von Kathodenstrahlen. Die Emission des kontinuierlichen Spektrums muß indessen, wenn die obige Deutung richtig ist, auch die Ionisierung des *Hg*-Dampfes durch ultraviolettes Licht begleiten. In der Tat konnte W. Steubing[1]) feststellen, daß die Ionisierung des *Hg*-Dampfes durch ultraviolettes Licht gleichzeitig mit einer Fluoreszenz desselben in der Gesamtfarbe seines kontinuierlichen Spektrums begleitet ist.

Unter ähnlichen Umständen wie bei Quecksilberdampf hat A. Kalähne (34) an der positiven Säule in Kadmiumdampf ein kontinuierliches Spektrum beobachtet.

Ich habe die Erscheinung der Emission eines charakteristischen kontinuierlichen Spektrums von Seite eines Gases aus folgenden Gründen eingehend und an zahlreichen Beispielen behandelt. Einmal ist nämlich diese Erscheinung in der Literatur nur wenig beachtet worden; sodann, scheint mir, ist ihr eine grundsätzliche Bedeutung hinsichtlich des Ursprunges der Spektren beizumessen; endlich wollte ich zeigen, daß es sich nicht etwa um eine seltene Ausnahmeerscheinung bei Wasserstoff, sondern um eine allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente handelt. Und in dieser Hinsicht sind vielleicht noch folgende Erwägungen am Platze.

Wenn auch allen chemischen Elementen ein kontinuierliches Spektrum des Quantenpaares aus ihrem Atomion eigentümlich ist, so mögen doch hinsichtlich der Lage und der Intensität dieses Spektrums große Unterschiede zwischen den Elementen in verschiedenen Vertikalreihen des periodischen Systems auftreten. Es wird aus diesem Grunde unter Umständen schwierig sein, jenes Spektrum bei gewissen Elementen aufzufinden. Hinsichtlich der Intensität ist folgendes zu erwarten. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, ein großer Teil der Intensität des kontinuierlichen Anlagerungs-Spektrums der potentiellen Energie des sich zusammenlagernden Elektrons und positiven Ions entstammt, so wird sie im allgemeinen um so größer sein, je größer diese potentielle Energie ist; dabei wird vorausgesetzt, daß die ganze potentielle Energie in die Strahlungsenergie des kontinuierlichen Spektrums sich verwandelt. Diese Voraussetzung braucht freilich nicht immer erfüllt zu sein. Denn es

---

1) W. Steubing, Physik. Ztschr. **10**, 787, 1909.

ist denkbar, daß ein mehr oder minder großer Teil der potentiellen Energie noch in Frequenzen des positiven Ions ausgestrahlt wird, solange dieses während der Anlagerung eines Elektrons wenigstens für einige seiner Frequenzen optisch frei ist. Je größer der Bruchteil der potentiellen Anlagerungsenergie ist, welcher noch in das Spektrum des optisch freien Ions wandert, um so weniger Energie bleibt für das kontinuierliche Anlagerungs-Spektrum übrig, um so kleiner ist dann dessen Intensität. Elemente, deren positive Atom- oder Molekülionen trotz der Ankoppelung von Elektronen für ausgezeichnete Frequenzen lange optisch frei bleiben, also in diesen elektrisch sehr unempfindlich sind, besitzen darum vermutlich nur lichtschwache kontinuierliche Anlagerungsspektren.

III. Träger von Spektren ausgewählter chemischer Elemente.

14. Wasserstoff.

Nachdem im vorhergehenden Teil die Verfahren zur Ermittlung der Spektren bestimmter Träger beschrieben und an Beispielen erläutert worden sind, sollen nunmehr für eine Reihe ausgewählter chemischer Elemente die Träger ihrer Spektren, soweit diese bekannt sind, angegeben werden. Es sind dies solche Elemente, die unter den oben entwickelten Gesichtspunkten bis jetzt am eingehendsten untersucht worden sind. Dabei wird sich zeigen, wie unvollständig oder unsicher unsere bisherigen Kenntnisse über die Träger von Spektren sind, trotzdem das Beobachtungsmaterial über die Wellenlängen von Linien der Elemente im Bogen- und Funkenspektrum während der letzten fünf Jahrzehnte zu einer erdrückenden Höhe angewachsen ist. Und vielleicht ist die Gewinnung dieser Einsicht förderlich, indem sie die spektralanalytische Forschung auf die hier gestellten Aufgaben lenkt.

Das bekannteste Spektrum des Wasserstoffs ist die im Sichtbaren liegende Balmersche Serie H_α, H_β, usw. Ihr Träger ist gemäß ihrem Kanalstrahlen-Doppler-Effekt (vgl. Abschnitt 4) das H^+-Atomion. Über ihren Kanalstrahlen-Doppler-Effekt sind von zahlreichen Forschern Beobachtungen mitgeteilt worden, so von mir (67, 71), B. Strasser und M. Wien (126), F. Paschen (48b, 49), G. F. Hull (30b, 31), J. Trowbridge (128), W. Wien (137), B. Strasser (123, 124, 125), E. Dorn (5), J. Stark und W. Steubing (118), T. Royds (62), F. Lunkenheimer (46), H. Baerwald (1), G. S. Fulcher (13, 14), L. Vegard (129), E. Wagner (132, 133, 134), R. v. Hirsch (30'a).

Die Wellenlängen λ oder Wellenzahlen $N = \frac{1}{\lambda}$ der Balmerschen Serie sind durch die Formel verknüpft:

$$N = N_0 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$

wo N_0 die bekannte Rydbergsche Konstante, m eine ganze Zahl ist. Ritz[1]) hat es als möglich bezeichnet, daß eine ultraviolette Serie von der Formel

$$N = N_0 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

und eine ultrarote Serie von der Formel

$$N = N_0 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

dem Wasserstoff eigen ist. In der Tat hat F. Paschen[2]) die zwei ersten Glieder der ultraroten, Th. Lyman[3]) die zwei ersten Glieder der ultravioletten Serie aufgefunden. Diese zwei Serien haben wahrscheinlich ebenfalls wie die sichtbare Serie das $H+$-Atomion als Träger; dies ist sowohl aus den entsprechenden Formeln der drei Serien wie aus dem Umstand zu schließen, daß sie alle drei bei großer Stromdichte an der positiven Säule intensiv herauskommen. Die ultrarote und die ultraviolette Serie dürften ebenso wie die sichtbare intensiv den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zeigen.

Unsicherheit herrscht über das Spektrum des neutralen H-Atoms. Wie oben S. 225 dargelegt wurde, ist es das von V. Schumann[4]) im äußersten Ultraviolett an oszillatorischen Funken in Wasserstoff aufgefundene Bandenspektrum. Es dürfte in erheblicher Intensität auch von Kanalstrahlen in Wasserstoff zur Emission gebracht werden.

Das kontinuierliche Spektrum des Quantenpaares aus dem $H+$-Ion liegt, wie oben S. 228 dargelegt wurde, im nahen Ultraviolett und kommt intensiv an H-Kanalstrahlen in Wasserstoff und auch am oszillatorischen Funken in Wasserstoff von hohem Druck heraus.

Zu dem Spektrum des H_2+-Molekülions gehört nach den Darlegungen auf S. 209 das sichtbare Viellinien- oder Bandenspektrum des Wasserstoffs, das von der positiven Säule bei kleiner Stromdichte und

1) W. Ritz, Physik. Ztschr. **9**, 524, 1908; Ann. d. Phys. **25**, 667, 1908.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **27**, 566, 1908.

3) Th. Lyman, Astrophys. Journ. **19**, 263, 1914; **23**, 181, 1906; **43**, 89, 1916.

4) V. Schumann, Astrophys. Journ. **19**, 263, 1904.

von der negativen Glimmschicht bei niedrigem Gasdruck intensiv emittiert wird. Ob das H_2+-Molekülion außerdem noch im äußersten Ultraviolett und im Ultrarot Spektrallinien besitzt, ist noch unbekannt.

Das kontinuierliche Spektrum des Quantenpaares aus dem H_2+-Ion erstreckt sich gemäß S. 228 vom Blaugrün bis über den Anfang des Ultraviolett. Es erscheint am intensivsten im Anfang einer blauen positiven Wasserstoffschicht bei erheblichem Gasdruck und mäßiger Stromdichte, wenn die dort verlaufenden Kathodenstrahlen eine kleine Geschwindigkeit haben.

Das Spektrum des neutralen H_2-Moleküls dürfte gemäß S. 161 das erste Schumannsche ultraviolette Bandenspektrum sein, das im äußersten Ultraviolett liegt und in der positiven Säule bei mäßiger Stromdichte und kleinem Druck am intensivsten herauskommt. Über sein Erscheinen an nicht ionisiertem Wasserstoff in Absorption sind weitere Untersuchungen erwünscht.

15. Helium und Argon.

Die bekannten zum Teil im Sichtbaren verlaufenden He_I- und He_{II}-Serien haben gemäß S. 198 und 207 das $He+$-Atomion als Träger. Ihren Kanalstrahlen-Doppler-Effekt haben zuerst H. Rau (57, 58) und E. Dorn (5) untersucht, an sehr reinem Helium H. Gerdien und R. Holm (24), an reinem Helium und an einer Mischung mit Sauerstoff oder Joddampf J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum (110). Die sichtbaren He-Serien setzen sich aus einer Haupt- und einer ersten und einer zweiten Nebenserie zusammen; dazu hat J. Koch[1]) unter interessanten Umständen noch eine dritte He_I-Nebenserie entdeckt. Das System dieser Serien entspricht wahrscheinlich[2]) der sichtbaren H-Serie. Ob es Systeme von He-Serien im Ultrarot und Ultraviolett gibt, welche der ultraroten und der ultravioletten H-Serie entsprechen, ist noch unbekannt.

Nichts bekannt ist ferner über das Spektrum des neutralen He-Atoms; es steht lediglich fest (107), daß es nicht im Sichtbaren liegt.

Unbekannt ist auch noch das Spektrum des Quantenpaares aus dem $He+$-Ion.

Das $He++$-Atomion ist gemäß S. 220 der Träger derjenigen Haupt- und Nebenserie, welche früher zu Unrecht dem Wasserstoff zugeeignet wurden.

1) J. Koch, Ann. d. Phys. **48**, 98, 1915.
2) J. Stark, Elster-Geitel-Festschrift 1915.

Die Linien dieser Serien werden intensiv von den schnellen Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht und im oszillatorischen Funken angeregt. Ob das He^{++}-Ion außer sichtbaren noch ultrarote und ultraviolette Linien besitzt, ist noch unerforscht.

Das Ar^{+}-Atomion besitzt gemäß S. 201 im Sichtbaren das sogenannte rote Ar-Spektrum, das intensiv an der positiven Säule bei kleiner Stromdichte erscheint; ob es weitere Linien im Ultrarot und Ultraviolett besitzt, ist unbekannt. Ebenso ist noch nichts bekannt über die Spektren des neutralen Ar-Atoms und des Quantenpaares aus dem Ar^{+}-Ion.

Dem Ar^{++}-Atomion ist gemäß S. 202 mindestens ein Teil des sogenannten blauen Ar-Spektrums zuzueignen, das intensiv in der positiven Säule bei großer Stromdichte und in der negativen Glimmschicht von schnellen Kathodenstrahlen zur Emission gebracht wird. Ob ein Teil der Linien dieses Spektrums dem Ar^{+++}-Atomion angehört, haben weitere Untersuchungen festzustellen.

Der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt im roten und blauen Ar-Spektrum wurde von E. Dorn (5), J. Stark und H. Kirschbaum (121) und von K. Friedersdorff (11) untersucht.

Erwähnt sei, daß E. Dorn (5) den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt auch an Neon-Linien beobachtet hat.

16. Alkalien.

Die zum Teil im Sichtbaren verlaufenden Serien der Alkalien, bestehend aus einer Haupt-, einer ersten, zweiten und dritten[1]) Nebenserie, haben gemäß S. 189 das einwertige positive Atomion als Träger. Dieses Seriensystem entspricht der sichtbaren H-Serie. Ob die Alkalien außer ihm noch im Ultrarot und Ultraviolett Seriensysteme besitzen, welche den hier liegenden H-Serien entsprechen, ist noch nicht untersucht worden. Der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt wurde zuerst an K-Linien von mir und K. Siegl (116) beobachtet, freilich in wenig zufriedenstellender Weise. Sehr schöne und wertvolle Untersuchungen haben dann später E. Gehrcke und O. Reichenheim (19, 20) über ihn an Li- und Na-Linien mit Hilfe der von ihnen entdeckten Anodenstrahlen angestellt.

Das kontinuierliche Spektrum des Quantenpaares aus einem einwertigen positiven Atomion wurde gemäß S. 290 an der positiven Säule

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **11**, 636, 1903.

und an der Flamme für die Mehrzahl der Alkalien beobachtet. Bemerkenswert ist, daß L. Dunoyer[1]) an reinem *Rb*-Dampf kontinuierliche Absorptions- und Fluoreszenzbanden beobachtet hat. Gemäß den früheren Darlegungen (S. 215) über das Auftreten optisch freier, elektrisch unfreier positiver Alkaliionen in Dämpfen von mäßiger Temperatur ist zu erwarten, daß an diesen neben den elektrisch unempfindlichen Hauptserienlinien dieser Atomionen auch die kontinuierlichen Spektren der aus ihnen sich bildenden Quantenpaare in Absorption und Fluoreszenz wahrnehmbar werden. Sachgemäße Untersuchungen in dieser Richtung sind erwünscht.

Früher hätte man auf Grund von Beobachtungen mehrerer Forscher geneigt sein können, das Spektrum etwa des neutralen *Na*-Atoms in dem sichtbaren Bandenspektrum zu erblicken, das nach jenen älteren Beobachtungen *Na*-Dampf in Absorption und Fluoreszenz aufweist. Indes hat L. Dunoyer[2]) in einer vortrefflichen Arbeit den Nachweis geführt, daß dieses Spektrum einer Verbindung von Natrium und Wasserstoff zuzueignen ist und daß reiner *Na*-Dampf kein sichtbares Bandenspektrum in Fluoreszenz oder Absorption besitzt. So muß festgestellt werden, daß die Spektren der neutralen Atome der Alkalien noch unbekannt sind. Vielleicht liegen sie ähnlich wie das Spektrum des neutralen *H*-Atoms im fernen Ultraviolett.

Außer den bekannten Serienlinien der Alkalien sind nun schon vor längerer Zeit von mehreren Beobachtern weitere Linien des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums im oszillatorischen Funken aufgefunden worden. Diesen Funkenlinien der genannten Elemente widmete E. Goldstein (25, 26) mehrere Untersuchungen, er bezeichnete sie statt mit dem bekannten Wort „Funkenspektrum" mit dem wenig glücklich gewählten neuen Wort „Grundspektrum". Er stellte fest, daß die Funkenlinien bei großer Stromdichte im oszillatorischen Funken intensiv auftreten und fand sie auch in der negativen Glimmschicht in Alkalidämpfen auf. Diese letzte Beobachtung wurde von G. Gehlhoff und K. Rottgardt (18) und G. Gehlhoff (16, 17) bestätigt. Gemäß den Ausführungen über die Träger der Bogen- und Funkenlinien (S. 223) und den Darlegungen über die Anregung von Linien mehrwertiger positiver Atomionen durch schnelle Kathodenstrahlen (S. 218) kann kaum ein Zweifel bestehen; daß die Träger der Funkenlinien der Alkalien mehrwertige, zumeist wohl zweiwertige Atomionen sind. Der Umstand,

1) L. Dunoyer, Le Rad. **9**, 218, 1912.
2) L. Dunoyer, Le Rad. **9**, 177, 1912.

daß bis jetzt nur bei *K*, *Rb* und *Cs*, nicht bei *Li* und *Na* Funkenlinien, außer den Bogenlinien der einwertigen Atomionen beobachtet worden sind, ist dahin zu deuten, daß die Alkalien von höherem Atomgewicht so, wie sie leichter einfach ionisiert werden, auch leichter als *Li* und *Na* ein zweites Elektron abgeben und so mehrwertige Atomionen bilden können.

17. Alkalische Erden und Quecksilber.

Die Haupt-, erste und zweite Nebenserie von Linienpaaren (Duplets) der alkalischen Erden (*Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Ra*) haben gemäß den Beobachtungen von O. Reichenheim (60) über den Doppler-Effekt der *Ca*- und *Sr*-Strahlen das einwertige positive Atomion als Träger (S. 187). Daß bei diesen Beobachtungen die größte Geschwindigkeit aus dem Doppler-Effekt einen Wert ergab, wie er für ein zweiwertiges Atomion zu erwarten war, das den ganzen Anodenfall mit positiver Ladung durchlaufen hatte, läßt sich zwanglos dahin deuten, daß ein Teil der Anodenstrahlen in der Tat den Anodenfall mit zweifacher positiver Ladung durchlief, außerhalb des Anodenfalls aber in einwertige Atomionen durch Elektronisierung sich verwandelte. Die Messung, welche Gehrcke und Reichenheim an der spez. Ladung der *Sr*-Strahlen vornahmen, halte ich nicht für so genau, daß sie mit Sicherheit die Ein- oder Zweiwertigkeit der positiven Strahlen aus ihrer elektromagnetischen Ablenkung hätten ergeben können.

Daß das Quantenpaar aus dem positiven Atomion der alkalischen Erden ein kontinuierliches Spektrum besitzt, lehrt gemäß S. 230 der Fall des Kalziums. Doch fehlen in dieser Hinsicht noch genauere Untersuchungen.

Unbekannt sind noch die Spektren der neutralen Atome der alkalischen Erden. Man könnte ja geneigt sein, zu ihnen die sogenannten Isolier- oder Einzellinien zu rechnen, welche intensiv bereits in der Bunsenflamme herauskommen. Indes spricht dagegen der Umstand, daß Reichenheim an der Einzellinie λ 4608 Å des *Sr* den Anodenstrahlen-Doppler-Effekt in erheblicher Intensität unter Umständen beobachtet hat, unter welchen die Zahl der Strahlen neutraler Atome nur sehr klein sein konnte. So neige ich dazu, auch die Flammen-Einzellinien der alkalischen Erden ihren einwertigen positiven Atomionen zuzuordnen. Nur mögen diese für die Einzellinien bis dicht an den Zustand des neutralen Atoms heran optisch frei sein. Damit steht in Einklang, daß jene Einzellinien, wie ich im Falle des *Ca* feststellen

konnte (unveröffentlichte Beobachtungen), selbst in sehr starken elektrischen Feldern keine merkliche Frequenzänderung zeigen, also elektrisch sehr unempfindlich sind.

Neben den Linienpaaren treten wohl im Bogenspektrum die bekannten ersten und zweiten Triplet-Nebenserien der alkalischen Erden auf, fehlen dagegen nach **Reichenheim** vollkommen im Anodenstrahlspektrum und ebenso im Flammenspektrum. Hieraus ist zu folgern, daß die Tripletserien einen anderen Träger als die Dupletserien haben, und da sie erst bei größerer Geschwindigkeit der stoßenden ionisierenden Teilchen (Kathodenstrahlen) herauskommen, so ist wahrscheinlich, daß ihr Träger das zweiwertige positive Atomion ist. Trifft dies wirklich zu, dann gilt wenigstens für die Reihe der alkalischen Erden meine etwas verfrühte Vermutung (68), daß der Träger von Dupletserien das einwertige, derjenige von Tripletserien das zweiwertige positive Atomion sei. Diese Vermutung trifft indes nicht bei allen chemischen Elementen zu, wie ich zu Unrecht verallgemeinerte.

Außer den Duplet- und Tripletserien kommt im Bogen- und Funkenspektrum der alkalischen Erden noch eine große Anzahl weiterer Linien vor. Wie diese auf das ein-, zwei- und dreiwertige positive Atomion oder auf das neutrale Atom zu verteilen sind, ist zur Zeit noch gänzlich unerforscht.

Chemisch wie spektral steht der Reihe der alkalischen Erden die Reihe *Zn*, *Cd*, *Hg* nahe. Von diesen Elementen ist bis jetzt nur *Hg* näher unter dem Gesichtspunkt des Trägers seiner Spektren untersucht worden. Über den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt an *Hg*-Linien haben **J. Stark, W. Hermann** und **S. Kinoshita** (112), **G. F. Hull** (33), **J. Stark** (73, 75), **J. Stark, G. Wendt** und **H. Kirschbaum** (121), **H. Wilsar** (142) und **T. Retschinsky** (61) Beobachtungen mitgeteilt. Im bewegten Streifen der *Hg*-Linien treten im allgemeinen mehrere Wendepunkte der Intensitätsverteilung auf und kennzeichnen mehrere Geschwindigkeitsintervalle. Diese erklären sich offenbar ganz ähnlich denjenigen im bewegten Streifen der *Ar*-Linien (S. 202); es durchlaufen nämlich vor der Kathode ein-, zwei-, drei- und vielleicht noch höherwertige positive Atomionen angenähert den ganzen Kathodenfall und gewinnen so Geschwindigkeiten, deren größte Werte wie $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$ usw. sich verhalten; hinter der Kathode hat abwechselnd Elektronisierung und Selbstionisierung der Kanalstrahlen statt. So kommt es, daß die Träger derselben Linie im allgemeinen in mehreren Geschwindigkeitsintervallen auftreten. Aus diesem Grunde ist die Zuordnung der *Hg*-Linien zu bestimmten Trägern nicht einfach und allein auf Grund des

Kanalstrahlen-Doppler-Effektes nicht sicher; es ist wünschenswert, daß diese Zuordnung auf Grund des Eintrittes ihrer Emission bei langsam anwachsender Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen (S. 204) nachgeprüft werde.

Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen und in Analogie zu dem Fall der alkalischen Erden halte ich zur Zeit folgende Zuordnung am meisten wahrscheinlich. Das *Hg*+-Atomion besitzt Duplets, von denen bis jetzt λ 2847 und 2224 Å bekannt sind. Außerdem mag ihm auch die Linie λ 2536 Å angehören; denn sie entspricht den Flammen-Einzellinien der alkalischen Erden und vermag einen merklich intensiven Kanalstrahlen-Doppler-Effekt anzunehmen. Zwar habe ich sie früher (121) dem neutralen *Hg*-Atom zugeeignet, weil sie in Absorption in nichtionisiertem Quecksilberdampf erscheint; aber diese Zuordnung scheint mir jetzt nicht mehr zwingend zu sein. Es ist möglich, daß die Linie λ 2536 Å von dem optisch freien, elektrisch unfreien *Hg*+-Ion bis dicht an den Zustand des neutralen Atoms heran, scharf emittiert und absorbiert wird; sie ist nämlich, wie aus den freilich nicht ganz durchsichtigen Beobachtungen von W. Gerlach und F. Paschen[1]) und aus unveröffentlichten Beobachtungen in meinem Institut hervorgeht, elektrisch sehr wenig empfindlich, insofern sie selbst in Feldern von 100000 Volt × cm^{-1} bei einer Dispersion von 5 A auf 1 mm noch keine merkliche Frequenzänderung zeigt.

Das neutrale *Hg*-Atom besitzt gemäß S. 160 im ziemlich fernen Ultraviolett ein Bandenspektrum; das Quantenpaar aus dem *Hg*+-Ion gemäß S. 231 mehrere breite kontinuierliche Banden im Sichtbaren und im Anfang de· Ultraviolett.

Dem *Hg*++-Atomion sind wahrscheinlich die zwei Tripletnebenserien zuzuordnen. Ob ihm außerdem noch weitere *Hg*-Linien angehören, die neben ihnen ziemlich intensiv im Bogenspektrum auftreten, oder ob diese höherwertigen *Hg*-Ionen zuzueignen sind, läßt sich zur Zeit noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Außer den bis jetzt genannten Linien wird von den schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht (66) noch ein ungemein linienreines Spektrum zur Emission gebracht, welches angenähert mit demjenigen übereinstimmt, das J. M. Eder und E. Valenta (9) an dem kondensierten Funken in ziemlich dichtem *Hg*-Dampf beobachtet haben. Meine erste Vermutung (66), daß dieses Spektrum dem *Hg*++-Ion angehöre, ist zweifellos nicht richtig; vielmehr dürfte es höherwertigen

1) W. Gerlach u. F. Paschen, Physik. Ztschr. **15**, 489, 1914.

Hg-Ionen eigentümlich sein; es können ja nach J. J. Thomson[1] *Hg*-Atome vor der Kathode bis zu 8 Elektronen verlieren.

Zu erwähnen ist noch, daß von J. M. Eder und E. Valenta (9) und anderen Forschern an der positiven Säule in destillierendem ziemlich dichtem *Hg*-Dampf bei großer Stromdichte im Violett ein Bandenspektrum beobachtet wurde. Obwohl ich dieses Spektrum zusammen mit G. Wendt (119) selbst an einer Mischung von *Hg*-Dampf und Wasserstoff beobachtete, möchte ich es noch nicht für sichergestellt erachten, daß es dem reinen *Hg*-Dampf und nicht vielleicht einer Verbindung des Quecksilbers mit Stickstoff oder Wasserstoff eigentümlich ist.

18. Aluminium.

Helium und Argon sind nach chemischer Auffassung nullwertig, Wasserstoff und Alkalien einwertig, alkalische Erden zweiwertig. Von den chemisch dreiwertigen Elementen habe ich zusammen mit R. Künzer (121, 114) die Linien des Aluminiums auf ihr Verhalten in den Kanalstrahlen untersucht. Es tritt bei diesem Element scharf der Unterschied zwischen den Bogen- und den Funkenlinien hervor. Jene, die Duplet-Nebenserien, werden von den Kanalstrahlen sowohl in ruhender, wie in bewegter Intensität schon bei verhältlich kleiner Geschwindigkeit zur Emission gebracht. Dagegen bleibt ein Teil der Funkenlinien, so die Linien λ 4530, 4513 und 4480 Å für Werte des Kathodenfalls kleiner als 8000 Volt in den Kanalstrahlen unsichtbar; erst oberhalb 8000 Volt kommen auch ihre bewegten Streifen heraus, und im Intervall größter Geschwindigkeiten nehmen sie dann sogar eine sehr viel größere Geschwindigkeit ein als diejenigen der Bogenlinien. Bei geeigneten Versuchsbedingungen sind in den bewegten Streifen der Bogen- und Funkenlinien drei Geschwindigkeitsintervalle zu unterscheiden; ihr Auftreten erklärt sich wie im Falle des Argons (S. 202) daraus, daß vor der Kathode ein-, zwei- und dreiwertige Atomionen angenähert den Kathodenfall durchlaufen und hinter der Kathode als Kanalstrahlen infolge von Elektronisierung und Selbstionisierung ihre Wertigkeit ändern. Im dritten Geschwindigkeitsintervall (größte Geschwindigkeitswerte) ist die bewegte Intensität der Bogenlinien sehr viel kleiner als im ersten und zweiten, umgekehrt ist sie bei den Funkenlinien im dritten Intervall sehr viel größer als im zweiten.

Bei diesen Verhältnissen kann gemäß den früheren Ausführungen kein Zweifel bestehen, daß der Träger der Bogenlinien (Dupletserien)

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. **24**, 668 1912.

das Al^{+}-Atomion, derjenige der genannten Funkenlinien ein höherwertiges Al-Atomion ist. Und zwar sind die genannten drei Funkenlinien dem Al^{+++}-Atomion zuzueignen. Nach ihrem Verhalten in den Kanalstrahlen steht zwischen ihnen und den Bogenlinien die Linie λ 4663 Å; ihr Träger ist wahrscheinlich das Al^{++}-Atomion.

Unbekannt ist das Spektrum des neutralen Al-Atoms. Ob ihm oder einem Al-Ion das Al-Spektrum im Anfang des Schumannschen Ultraviolett zuzueignen ist, ist eine offene Frage. Auch kennen wir beim Aluminium noch kein kontinuierliches Spektrum, das dem Quantenpaar aus dem Al^{+}-Ion eigentümlich sein könnte.

19. Stickstoff.

Aus der fünften Vertikalreihe des Mendelejeffschen periodischen Systems ist bis jetzt der Stickstoff unter dem Gesichtspunkt der Frage nach den Trägern seiner Spektren untersucht worden. Den Doppler-Effekt der Stickstoff-Kanalstrahlen haben zuerst W. Hermann (28), dann H. Wilsar (142) und L. Vegard (131) untersucht und ist unter verbesserten Bedingungen später von mir (114) behandelt worden. Die Besprechung, welche ich damals den Beobachtungen beigab, ist nicht in allen Punkten richtig; auf Grund der elektromagnetischen Analyse der Stickstoff-Kanalstrahlen, welche unterdes T. Retschinsky[1]) ausgeführt hat, gebe ich weiter unten eine Richtigstellung meiner damaligen Darlegungen.

Der Stickstoff ist seit längerer Zeit als besonders spektrumreich bekannt. Seine positiven rotgelben und blauvioletten Banden haben gemäß S. 210 das N_2^{+}-Molekülion als Träger, seine negativen violetten Banden gemäß S. 222 vermutlich das N_2^{++}-Molekülion. Das Spektrum seines neutralen N_2-Moleküls liegt gemäß S. 210 im Schumannschen Ultraviolett.

Unbekannt sind wenigstens bis jetzt die kontinuierlichen Spektren des Stickstoffs, welche den Quantenpaaren aus seinem N_2^{+}- und N_2^{+}-Ion zugeeignet werden könnten.

Das Spektrum des neutralen N-Atoms ist unter solchen Bedingungen zu erwarten, unter denen infolge hoher Temperatur die N_2-Moleküle in merklichem Grade chemisch in einzelne N-Atome dissoziiert sind. Dies ist der Fall in der positiven Säule des Glimmstromes oder Lichtbogens bei großer Stromdichte und bei hohem Gasdruck (500 bis 800 mm). Unter diesen Bedingungen erscheinen an ihr intensiv die

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 50, 369, 1916.

sogenannten Cyanbanden, welche, wie W. Grotrian und C. Runge (27) nachgewiesen haben, dem Stickstoff eigentümlich sind. Ich vermute darum in diesen Banden einen Teil des Spektrums des neutralen N-Atoms.

Das N^+-Atomion hat mehrere Linien im Violett; sie kommen nämlich bei kleinen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen allein mit erheblicher Intensität heraus, und bei großer Geschwindigkeit ist ihre bewegte Intensität erheblich kleiner als diejenige anderer N-Linien, nämlich der N-Funkenlinien. Wenigstens die intensiven N-Funkenlinien im Blau und Violett sind dem N^{++}-Atomion zuzueignen; sie erscheinen erst im stromdichten oszillatorischen Funken und in der negativen Glimmschicht und nehmen ihre größte bewegte Intensität erst bei großer Kanalstrahlengeschwindigkeit an. Früher habe ich einen Teil von diesen Funkenlinien dem N^{+++}-Atomion zugeordnet. Ich wurde hierzu durch das Auftreten von drei Geschwindigkeitsintervallen in ihrem bewegten Streifen veranlaßt. Nach den erwähnten Untersuchungen Retschinskys halte ich indes folgende Deutung für die richtige. Vor der Kathode werden N_2^+-, N^+- und N^{++}-Strahlen erzeugt und so drei Geschwindigkeitsintervalle geschaffen; hinter der Kathode werden die N_2^+-Strahlen in N^+-Strahlen dissoziiert, und diese nachkömmlichen N^+-Strahlen können sich dann wie die ursprünglichen N^+-Strahlen durch Selbstionisierung in nachkömmliche N^{++}-Strahlen verwandeln, so daß in drei Geschwindigkeitsintervallen N^{++}-Strahlen auftreten.

20. Sauerstoff und Schwefel.

Aus der sechsten Vertikalreihe des Mendelejeffschen periodischen Systems sind bis jetzt Sauerstoff und Schwefel hinsichtlich der Träger ihrer Spektren untersucht worden. Der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt von S-Linien ist Gegenstand einer Untersuchung von R. Künzer und mir (114) gewesen. Zahlreiche Forscher haben sich mit der Lichtemission der Sauerstoff-Kanalstrahlen beschäftigt; so zuerst erfolglos K. Siegl (63), dann F. Paschen (50) erfolgreich mit den O-Funkenlinien, dann folgten Beobachtungen von mir (78) an den Serien- und Funkenlinien, dann wieder eine Untersuchung von H. Wilsar (142) und eine Aussprache zwischen ihm und mir (93, 95, 142a) über die Serienlinien, zuletzt eine erneute eingehende Untersuchung von mir, G Wendt und H. Kirschbaum (120), außerdem teilten L. Vegard (131) und T. Retschinsky (61) spektrale Beobachtungen an Sauerstoff-Kanalstrahlen mit.

Die Linien des Sauerstoffs und des Schwefels, welche den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zeigen, teilen sich in zwei Gruppen. Die eine von ihnen umfaßt die Serienlinien, ihre bewegte Intensität ist nur bei kleiner Intensität eben merklich neben einer großen ruhenden Intensität; außerdem gehören in diese Gruppe gewisse andere Linien, so die O-Linie λ 2897 und die S-Linien λ 4158 und 4153 Å, welche zwar auch nur eine geringe bewegte Intensität, aber immerhin eine merklich größere als die Serienlinien annehmen. Ich rechne diese Linien zu dem Bogenspektrum, sie kommen nämlich auch an der positiven Säule bei mäßiger Stromdichte heraus. Die zweite Gruppe umfaßt die bekannten Funkenlinien der zwei genannten Elemente; ihre bewegte Intensität wird besonders für große Kanalstrahlgeschwindigkeiten groß, dazu werden sie intensiv von dem oszillatorischen Funken und von den schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht zur Emission gebracht.

Früher (120) vermutete ich den Träger der O-Serienlinien in dem O_2^+-Molekülion; doch halte ich diese Vermutung nicht mehr für richtig, nachdem es mir nicht gelungen ist, an den Linien des H_2^+-Ions auch nur eine Andeutung von Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zu erhalten. Vielmehr halte ich es nunmehr für wahrscheinlich, daß die ganze Gruppe der O- und S-Bogenlinien das O^+- bzw. S^+-Atomion als Träger hat. Daß ein Teil der Bogenlinien eine größere bewegte Intensität annehmen kann als der übrige, mag sich aus ihrer geringeren elektrischen Empfindlichkeit erklären; es mag also für Linien dieser Art das positive Atomion länger optisch frei bleiben und darum in ihnen mehr Energie emittieren können.

Den Träger der O-Funkenlinien vermutete ich früher zum Teil in dem O^{++}-, zum Teil in dem O^{+++}-Atomion. Nach der eingehenden elektromagnetischen Analyse der O-Kanalstrahlen durch T. Retschinsky[1]) halte ich indes diese Auffassung nicht mehr für richtig. Vielmehr erachte ich es als wahrscheinlich, daß alle O- und S-Funkenlinien, an denen bis jetzt der Kanalstrahlen-Doppler-Effekt beobachtet wurde, das zweiwertige Atomion als Träger haben. Die von mir, G. Wendt und H. Kirschbaum beobachtete Teilung der bewegten Streifen von O-Funkenlinien in drei Geschwindigkeitsintervalle deute ich nunmehr in folgender Weise. Vor der Kathode durchlaufen O_2^+-, O^+- und O^{++}-Ionen angenähert den ganzen Kathodenfall mit ungeänderter Ladung und verteilen sich als Kanalstrahlen hinter der Kathode auf drei Geschwindigkeitsintervalle. Hier werden indes die O_2^+-Strahlen auf

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 47. 525, 1915; 48, 546, 1915.

kurzer Wegstrecke infolge von Zusammenstößen in nachkömmliche $O+$-Strahlen dissoziiert, diese und die ursprünglichen $O+$-Strahlen können sich weiter durch Selbstionisierung in $O{+}{+}$-Strahlen verwandeln, so daß eine $O{+}{+}$-Linie in drei Geschwindigkeitsintervallen bewegte Intensität annehmen kann.

Bemerkenswert ist, daß gewisse S-Funkenlinien wenigstens für mäßige Werte des Kathodenfalles überhaupt nicht in den Kanalstrahlen erscheinen (114). Ob sie Linien des $S{+}{+}{+}$-Atomions sind oder einen anderen Träger haben, blieb unentschieden.

Über ein kontinuierliches Spektrum des Quantenpaares aus dem $O+$- oder $S+$-Ion ist bis jetzt noch nichts Sicheres bekannt. Zwar ist an der positiven Säule in Sauerstoff bei kleiner Stromdichte ein lichtschwaches kontinuierliches Spektrum im Gelbgrün beobachtet worden, indes bedarf dieses Spektrum noch der genaueren Untersuchung.

Das Spektrum des neutralen O_2-Moleküls erstreckt sich gemäß der Absorption in nichtionisiertem Sauerstoff von etwa λ 200 $\mu\mu$ bis in das Schumannsche Ultraviolett, bei hoher Temperatur gewinnt es nach Beobachtungen von H. v. Wartenberg[1]) auch im näheren Ultraviolett eine merkliche Absorptionsintensität. Außerdem besitzt das O_2-Molekül auch im Ultrarot ein Spektrum.

Das neutrale O_3-Molekül besitzt im Ultraviolett ein Bandenspektrum, das in Emission (103) und Absorption beobachtet wurde. Auch im Ultrarot sind ihm Banden zuzueignen.

Während die Ermittlung der Spektren des O_2- und O_3-Moleküls kaum einen Zweifel übrig läßt, da sie sich der Absorption in nichtionisiertem O_2- oder O_3-Gas bedienen kann, hat die Ermittlung des Spektrums des neutralen O-Atoms einen lebhaften Streit veranlaßt. Gemäß den Darlegungen auf S. 161 müssen zum Zweck seiner Ermittlung die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß einzelne O-Atome infolge einer chemischen Dissoziation z. B. des O_2- oder H_2O-Moleküls in beträchtlicher Zahl auftreten. So erwartete ich, daß das Spektrum des O-Atoms an der positiven Säule bei großer Stromdichte und bei erheblichem Druck von O_2 zur Emission kommt; und da Wasserdampf im Anfang des Ultraviolett keine Absorption aufweist, im Funken dagegen hier die sogenannten ultravioletten Wasserdampfbanden liefert, so vermutete ich, daß diese in Wirklichkeit dem Sauerstoff zuzueignen sind. In einer eingehenden Untersuchung hat dann W. Steubing (122a, 122b) diese Vermutung in der Tat bestätigt und ich habe auf

1) H. v. Wartenberg, Physik. Ztschr. 11, 1168, 1910.

Grund seiner und eigener Beobachtungen (103) es wahrscheinlich gemacht, daß die sogenannten ultravioletten Wasserdampfbanden das neutrale O-Atom als Träger haben.

Außer den bereits genannten Spektren besitzt Sauerstoff noch ein weiteres im Rot und Gelb verlaufendes Bandenspektrum, das von schnellen Kathodenstrahlen in der negativen Glimmschicht zur Emission gebracht und darum das negative Bandenspektrum genannt wird. Es wurde wenigstens bis jetzt kein merklicher Kanalstrahlen-Doppler-Effekt an seinen Linien beobachtet. Man kann vermuten, daß sein Träger das $O_2{+}{+}$-Molekülion ist; doch ist diese Vermutung unsicher.

Auch bei Schwefel sind bereits verschiedene Bandenspektren beobachtet worden. Die dabei gewählten Versuchsbedingungen sind indes wenig durchsichtig; darum sei hier von Erörterungen über seine Träger abgesehen.

21. Chlor und Jod.

In der siebenten Vertikalreihe des periodischen Systems der Elemente liegen für Chlor und Jod einige Untersuchungen über die Träger ihrer Spektren vor; ich und R. Künzer (114) haben Beobachtungen über den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt sichtbarer Cl- und J-Linien angestellt und haben gefunden, daß sie sich ähnlich wie die O- und N-Linien in zwei Gruppen von verschiedenem Verhalten einteilen lassen. Die Linien der ersten Gruppe, die Bogenlinien, erscheinen, wie schon E. Goldstein[1]) beobachtete, an der positiven Säule bei ziemlich großer Stromdichte; ihr Kanalstrahlen-Doppler-Effekt besitzt nur für kleine Geschwindigkeiten eine merkliche Intensität; ihr Träger ist offenbar das einwertige positive Atomion. Die Linien der zweiten Gruppe, die Funkenlinien, werden intensiv vom oszillatorischen Funken emittiert: ihr Kanalstrahlen-Doppler-Effekt nimmt erst für große Geschwindigkeiten erhebliche Werte an; ihr Träger ist zweifellos das mehrwertige positive Atomion. Welche Linien dem zweiwertigen Atomion und welche den höherwertigen Atomionen zuzueignen sind, läßt sich aus den bisherigen Beobachtungen nicht mit Sicherheit folgern. Zur Deutung des Auftretens mehrerer Geschwindigkeitsintervalle im bewegten Streifen von Cl-Funkenlinien bietet sich folgende Möglichkeit. Vor der Kathode mögen $Cl_2{+}$-, $Cl{+}$-, $Cl{+}{+}$- und $Cl{+}{+}{+}$-Ionen beschleunigt und dann hinter der Kathode durch Dissoziierung, Selbstionisierung oder Elektronisierung in nachkömmliche $Cl{+}{+}$-Strahlen neben ursprünglichen

1) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 321, 1907.

Cl^{++}-Strahlen sich verwandeln; der bewegte Streifen einer Cl^{++}-Linie würde dann unter geeigneten Bedingungen vier Geschwindigkeitsintervalle erkennen lassen.

Da das Chlor- und Jodmolekül zweiatomig ist, so ist auch die Bildung von Cl_2^{+}- und J_2^{+}-Ionen zu erwarten; die Spektren dieser Molekülionen sind noch unbekannt, ebenso die Spektren der Quantenpaare aus den Atom- und Molekülionen.

Das Absorptionsspektrum des Chlordampfes bei mäßiger Temperatur hat zweifellos das neutrale Cl_2-Molekül als Träger. Das Spektrum des neutralen Cl-Atoms ist unbekannt. In Joddampf sind die J_2-Moleküle schon bei mäßiger Temperatur zu einem geringen Bruchteil chemisch dissoziiert. Es läßt sich darum das Absorptionsspektrum des Joddampfes nicht mit Sicherheit ausschließlich dem neutralen J_2-Molekül zueignen; das Absorptionsspektrum des neutralen J-Atoms dürfte dadurch gekennzeichnet sein, daß seine Intensität rasch mit steigender Dissoziation des Dampfes in einatomige Moleküle, also mit steigender Temperatur zunimmt.

(Eingegangen 1. Februar 1917.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

K. T. Compton, The mean free path of an electron in a gas and its minimum ionizing potential. Phys. Rev. 8, 386—390, 1916.

K. T. Compton, Application of the electron theory of gaseous dielectrics to the calculation of minimum ionizing potentials. Phys. Rev. 8, 412 bis 416, 1916.

K. T. Compton and **J. M. Benade,** The nature of the collisions of electrons with gas molecules. Phys. Rev. 8, 449—464, 1916.

E. O. Dieterich, The effect of temperature on the light-sensibility curves of different types of selenium cells. Phys. Rev. 8, 191—194, 1916.

H. Eichler, Der Einfluß der Gase auf den lichtelektrischen Effekt. 35 S. Leipzig 1916. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 10—32, 60—68. 1916.

J. Franck u. **G. Hertz,** Über Kinetik von Elektronen und Ionen in Gasen. Phys. Ztschr. **17**, 409—416, 430—440, 1916.

W. Gardner, The photoelectric current as a function of the angle of emission and the thickness of the emitting films. Phys. Rev. 8, 70—78. 1916.

F. S. Goucher, Ionisation by impact in mercury vapor and other gases. I. The direct measurement of the ionising potentials. Phys. Rev. 8, 561—573, 1916.

F. v. Hauer, Stoßionisierung der Gase durch Wärmebewegung. Phys. Ztschr. **17**, 583—585, 1916.

A. E. Hennings and **W. H. Kadesch,** The relations of the photo-potentials assumed by different metals when stimulated by light of a given frequency. Phys. Rev. 8, 209—220, 1916.

G. E. M. Jaucey, The effect of magnetic field on the initial recombination of the ions produced by X-rays in air. Sill. Journ. **42**, 146—150, 1916.

W. H. Kadesch and **A. E. Hennings,** The value of h determined photoelectrically from the ordinary metals. Phys. Rev. 8, 221—226, 1916.

K. H. Kingdon, Some experiments on residual ionisation. Phil. Mag. 32, 396—409, 1916.

F. Krüger, Über den Parallelismus von lichtelektrischer Empfindlichkeit und Voltaeffekt. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 365—377, 1916.

J. C. Mc Lennan, On the ionisation potential of magnesium and other metals and on their absorption spectra. Proc. Roy. Soc. **92**, 574—583, 1916.

J. C. Mc Lennan and **D. A. Keys,** On the ionisation of metallic vapours in flames. Proc. Roy. Soc. **92**, 591—608, 1916.

R. J. Piersol, The influence of occluded gases on the photoelectric effect. Phys. Rev. **8**, 238—247, 1916.

S. Ratner, The mobility of the negative ion. Phil. Mag. **32**, 441—461, 1916.

O. W. Richardson and **Ch. B. Bazzoni,** Experiments with electron currents in different gases. (1) Mercury vapour. Phil. Mag. **32**, 426—440, 1916.

J. Robinson, The photoelectric effect on thin films of platinum. Phil. Mag. **32**, 421—425, 1916.

W. H. Souder, The normal photoelectric effect of lithium, sodium and potassium as a function of wave-length and incident energy. Phys. Rev. **8**, 310—319, 1916.

E. R. Stoekle, Thermionic currents from molybdenum. Phys. Rev. **8**, 534 bis 560, 1916.

O. Stuhlmann jr., On the influences contributing to the variations of contact electromotive force with time. Phys. Rev. **8**, 294—309, 1916.

M. Vollmer, Die Abhängigkeit des lichtelektrischen Leitvermögens von der Wellenlänge (HgJ_2 rot; J_2). Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 152—154, 1916.

G. Wiedmann, Der Einfluß verschiedener Gase auf die Luftelektrizität des Kaliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 333—338, 1916.

R. B. Wood, O. A. de Long and **K. T. Compton,** Diffusion cells in ionized gases. Phil. Mag. **32**, 499—504, 1916.

H. Zwaardemaker in collaboration with **H. R. Knoops** and **M. W. van der Bijl,** The electrical phenomenon in cloudlike condensed odorous water vapours. Proc. Amsterdam **19**, 44—49, 1916.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

S. J. Crookes, Direct current corona from different surfaces and metals, Phys. Rev. **8**, 344—363, 1916.

C. E. Guye, Sur l'équation de la décharge disruptive. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 322—323, 1916.

K. Hansen, Photographie elektrischer Entladungen. Elektrot. Ztschr. **37**, 610—611, 1916.

R. Holm, Zur Theorie des Glimmstromes. VI. Phys. Zschr. **17**, 402—405, 1916.

J. C. Jensen, A comparison of alternating and direct spark potentials. Phys. Rev. **8**, 433—448, 1916.

J. Kunz, On the initial condition of the corona discharge. Phys. Rev. **8**. 28—37, 1916.

G. P. Luckey, The tungsten arc under pressure. Electrician 77, 947, 1916.

D. N. Malik and **A. B. Das,** Electric discharge in a transverse magnetic field. Phil. Mag. **32**, 50—65, 1916.

W. Mathiesen, Untersuchungen über den Lichtbogen unter Druck. Ein Beitrag zur Lösung der Frage der Überdruckbogenlampe. Elektrot. Ztschr. **37**, 549—553, 567—570, 1916.

Lord Rayleigh, On the discharge of gases under high pressures. Phil. Mag **32**, 177—187, 1916.

E. H. Warner, Determination of the laws relating ionization pressure to the current in the corona of constant potentials. Phys. Rev. **8**, 285—293, 1916.

H. A. Wilson, The theory of the cathode fall of potential. Phys. Rev. 8, 227—237, 1916.

3. Elektrische Strahlen.

C. E. Guye et **Ch. Lavanchy,** Vérification expérimentale de la formule de Lorentz-Einstein par les rayons cathodiques de grande vitesse. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 286—299, 1916.

V. F. Heß u. **R. W. Lawson,** Über die Zählung von β-Strahlen nach der Methode der Stoßionisation. Wien. Ber. **125**, 661—674, 1916.

H. Ikeuti, The tracks of the α-particles from radium A in sensitive photographic films. Phil. Mag. **32**, 129—131, 1916.

L. T. Jones, An experimental verification of the law of variation of mass with velocity for cathode rays. Phil. Rev. **8**, 52—65, 1916.

M. Ishino, On the velocity of secondary cathode rays emitted by a gas under the action of high-speed cathode rays. Phil. Mag. **32**, 202—222, 1916.

J. Koenigsberger, Bemerkung über die Umladung von Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **17**, 516—517, 1916.

A. F. Kovárik and **L. W. Mc Keehan,** The magnetic spectra of the β-rays of radium DE and of radium and its products, determined by the statistical method. Phys. Rev. 8, 528—533, 1916.

C. v. Kühne, Theorie der Streuung positiver Strahlen bei ihrem Durchgang durch Gase. 53 S. Diss. Freiburg 1915.

W. Makower, The struggling of α-particles. Phil. Mag. **32**, 222—226, 1916.

Norden, Die Technik der Kathodenstrahlen. Elektrot. Ztschr. **37**, 640—643, 1916.

4. Die Ionen in Metallen.

C. C. Bidwell, Resistance and thermo-electric relations in iron oxide. Phys. Rev. **8**, 12—19, 1916.

G. Borelius u. **A. E. Lindh,** Elektrischer Widerstand und Thermokraft des kristallinischen Wismuts. Ann. d. Phys. **51**, 607—620, 1916.

G. K. Burgess and **H. Scott,** Thermoelectric measurement of the critical ranges of pure iron. Journ. Washington Acad. **6**, 650—651, 1916.

E. D. Campbell, The influence of heat treatment on the thermoelectric

properties and specific resistance of carbon steels. Electrician 78, 23 bis 25, 1916.

A. K. Chapman, The Hall and Corbino effects. Phil. Mag. **32**, 303—326, 1916.

F. Fischer u. E. Baerwind, Über Silizium und seine Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe. II. Mitteilung. Ztschr. f. anorg. Chem. **97**, 56—72, 1916.

H. Geipel, Der Wechselstrom-Gleichstromeffekt und die elektrische Nachwirkung bei Wismut, Antimon und Tellur. Ann. d. Phys. **51**, 503—529, 1916.

F. v. Hauer, Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen. Ann. d. Phys. **51**, 189—219, 1916.

E. W. Hobbs, On the change in the resistance of a sputtered film after deposition. Phil. Mag. **32**, 141—153, 1916.

G. H. Livens, On the Hall effect and allied phenomena. Phil. Mag. **32**, 200—201, 1916.

R. C. Rodgers, Change of resistance with temperature of various sodium amalgams. Phys. Rev. 8, 259—277, 1916.

F. B. Silsbee, A note on electrical conduction in metals at low temperatures. Journ. Washington Acad. **6**, 597—602, 1916.

A. W. Smith, The Hall effect and phenomena in rare metals and alloys. Phys. Rev. 8, 79—88, 1916.

R. C. Tolman and **T. D. Stewart,** The electromotive force produced by the acceleration of metals. Phys. Rev. 8, 97—116, 1916.

5. Ionisation in Elektrolyten.

J. Kendall, The specific conductivity of pure water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1480—1497, 1916.

F. Krüger, Über die Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Natur des Lösungsmittels. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 445—446, 1916.

H. Krumreich, Bestimmung von Überführungszahlen des Silberions in 0,01 *n* $AgNO_3$-Lösungen in Äthylalkohol-Wassergemischen bei 40°. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 446—464, 1916.

W. A. Taylor, S. F. Acree, The electrical conductivity of solutions at different frequencies. On the measurement of the true and apparent electrical conductivities and the inductance, capacity, frequency and resistance relations. Science **44**, 576—578, 1916.

E. W. Washburn, The measurement of electrolytic conductivity. I. The theory of the design of conductivity cells. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2431—2460, 1916.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

E. Baur u. S. Kronmann, Über Ionenadsorptionspotentiale. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 81—97, 1916.

E. Baur, A. Petersen u. G. Füllemann, Über Brennstoffketten bei hoher Temperatur. Ztschr. f. Elektrochem. 22, 409—414, 1916.

C. W. Bennett u. W. S. Burnham, Der passive Zustand der Metalle. Ztschr. f. Elektrochem. 22, 377—398, 1916.

A. Böhi, Verfahren zur Messung der absoluten Potentialdifferenzen, welche beim Kontakt beliebiger Leiter auftreten. Ann. d. Phys. **51**, 643—648, 1916.

G. Borelius, On the electrostatic measurements of electrode potentials. Phys. Rev. **8**, 128—132, 1916.

C. Christiansen, Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität). Ann. d. Phys. **51**, 530—548, 1916.

Ch. M. van Deventer, Über galvanische Veredelung von Metallen. Ztschr. f. phys. Chem. **91**, 687—700, 1916.

F. Krüger, Über den Parallelismus von lichtelektrischer Empfindlichkeit und Voltaeffekt. Ztschr. f. Elektrochem. 22, 365—377, 1916.

N. E. Loomis and S. F. Acree, The effect of pressure upon the potential of the hydrogen electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2391—2396, 1916.

N. E. Loomis and M. R. Meacham, A study of the tenth-normal hydrochloric acid calomel electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2310—2316, 1916.

E. Newbery, Overvoltages tables. Part I. Cathodic overvoltages. Journ. Chem. Soc. **109**, 1051—1066, 1916.

E. Newbery, Overvoltages tables. Part. II. Anodic overvoltages. Journ. Chem. Soc. **109**, 1066—1078, 1916.

F. Powis, The transference of electricity by colloidal particles. Trans Faraday Soc. **11**, 160—163, 1916.

F. Powis, The coagulation of colloidal arsenious sulphide by electrolytes and its relation to the potential difference at the surface of the particles. Journ. Chem. Soc. **109**, 734—744, 1916.

F. Sanford, Temperature coefficient of contact potential. A criticism. Phys. Rev. 8, 95—96, 1916.

E. P. Schoch and W. A. Felsing, The influence of the potassium ion and of the calcium upon the ferri-ferrocyanide potential. Journ. Amer. Chem Soc. **38**, 1928—1946, 1916.

A. Smits and A. H. W. Aten, The application of the allotropy to electromotive equilibria. Proc. Amsterdam **19**, 133—148, 1916.

A. Smits u. A. H. W. Aten, Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf elektromotorische Gleichgewichte. III. Betrachtungen über Metalle und Elektronenlöslichkeit. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 1—34, 1916.

W. D. Treadwell, Über den Sauerstoffdruck einiger Oxyde und die Kohle-Sauerstoffkette bei höherer Temperatur. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 414—421, 1916.

J. Zelisko, Studie über chemische Stromquellen ohne Polarisation. Elektrot. u. Maschinenb. 34, 449—455, 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. Anderson, On the mutual magnetic energy of two moving point charges. Phil. Mag. **32**, 190—194, 1916.

J. M. Burgers, Note on the model of the hydrogen-molecule of Bohr and Debye. Proc. Amsterdam **19**, 480—488, 1916.

C. Davisson, The dispersion of hydrogen and helium on Bohr's theory 8, 20—27, 1916.

P. S. Epstein, Zur Quantentheorie. Ann. d. Phys. **51**, 168—188, 1916,

G. Green, A method of deriving Planck's law of radiation. Phil. Mag. **32**, 229—232, 1916.

C. E. Guye et **Ch. Lavanchy,** Vérification expérimentale de la formule de Lorentz-Einstein par les rayons cathodiques de grande vitesse. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 286—299, 1916.

K. F. Herzfeld, Zur Statistik des Bohrschen Wasserstoffatommodells. Ann. d. Phys. **51**, 261—284, 1916.

L. T. Jones, An experimental verification of the law of variation of mass with velocity for cathode rays. Phys. Rev. 8, 52—65, 1916.

L. Natanson, On the propagation of energy, as conveyed by radiation, through material media. Bull. Krakau 1916, 221—250.

Lord Rayleigh, On the energy acquired by small resonators from incident waves of like period. Phil. Mag. **32**, 188—190, 1916.

D. L. Webster, Notes on Page's theory of heat radiation. Phys. Rev. **8**, 66—69, 1916.

J. van Weyssenhoff, Die Anwendung der Quantentheorie auf rotierende Gebilde und die Theorie des Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **51**, 285—326, 1916.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

H. du Bois, Theorie der Polarmaturen und Feldspulen (Zweite Mitteilung). Ann. d. Phys. **51**, 577—606, 1916.

L. Bouchet, Dilatation électrique des isolants solides dans le sens normal à un champ électrostatique. C. R. **163**, 169—171, 1916.

H. F. Briggs, The decrease in the paramagnetism of palladium caused by absorbed hydrogen. Phil. Mag. **32**, 131—140, 1916.

A. Castex, Graphic determination of hysteresis loss. Electrician **77**, 488, 1916.

E. Gumlich, Vorläufiger Bericht über einige in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführte Versuche zur Ermittelung der magnetischen Eigenschaften und der Haltbarkeit von Chromstahlmagneten. Elektrot. Ztschr. **37**, 592, 1916.

W. J. de Haas, Weitere Versuche über die Realität der Ampèreschen Molekularströme. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 423—443, 1916.

W. J. de Haas and **G. L. de Haas-Lorentz,** An experiment of Maxwell

and Ampère's molecular currents. Proc. Amsterdam **19**, 248—255, 1916.

M. Jacobsohn, Die Magnetisierungskoeffizienten von Kupferlösungen im Lichte der Magnetontheorie. 51 S. Diss. Zürich 1916.

W. Kaufmann, Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen. Phys. Ztschr. **17**, 552—554, 1916.

G. H. Livens, On the mechanical relations of dielectric and magnetic polarization. Phil. Mag. **32**, 162—171, 1916.

M. Osnos, Die Gleichung der Magnetisierungskurve. Elektrot. u. Maschinenb. **34**, 515—516, 1916.

A. Perrier et **G. Balachowsky,** La liaison entre les variations thermiques de l'aimantation dans un champ nul et celles de l'aimantation à saturation. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 321—322, 1916.

A. Picard et **E. Cherbuliez,** Le nombre de magnétons des sels cupriques en solution aqueuse. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 324—326, 1916.

A. Piccard et **O. Bonazzi,** Étude sur la susceptibilité magnétique de l'ozone. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 328, 1916.

H. H. Poole, On the dielectric constant and electrical conductivity of mica in intense fields. Phil. Mag. **32**, 112—129, 1916.

A. Quartaroli, Paramagnetismus und chemische Dissymmetrie. Gazz. chim. ital. **46**, 225—230, 1916.

A. Quartaroli, Magnetische Suszeptibilität der Salze in organischen Lösungsmitteln. Über die Faktoren, die die Suszeptibilität der Lösungen bestimmen. Gazz. chim. ital. **46**, 371—403, 1916.

H. Rubens, Über Reflexionsvermögen und Dielektrizitätskonstante einiger amorpher Körper. Berl. Ber. 1916, 1280—1293.

K. K. Smith, The Corbino effect in various conductors, measured by the electromagnetic torque produced. Phys. Rev. **8**, 402—411, 1916.

W. M. Thornton, The cause of lowered dielectric strength in high frequency fields. Phil. Mag. **32**, 242—248, 1916.

K. W. Wagner, Isolierende Eigenschaften fester Dielektrika. Elektrot. Ztschr. **37**, 469—471, 1916.

J. van Weyssenhoff, Die Anwendung der Quantentheorie auf rotierende Gebilde und die Theorie des Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **51**, 285—326, 1916.

T. D. Yensen, The effect of vacuum-fusion upon the magnetic properties of pure open-hearth iron. Electrician **77**, 533—535, 1916.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. Alsleben, Über die Abhängigkeit der Absorption zirkular-polarisierten Lichtes vom Drehungssinn bei Cholesterylverbindungen. 20 S. Diss. Halle 1915.

H. Ambronn, Über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung. II. Kolloid-Ztschr. **18**, 90—97, 273—281, 1916.

G. Aminoff, Kristallographische und optische Beobachtungen an einigen organischen Verbindungen. Arkiv för Kem. **6**, Nr. 4, 1916.

C. Bergholm, Doppelbrechung in kathodenzerstäubten Metallschichten. Diss. Upsala 1915.

W. B. von Czudnochowski, Künstlich dichroitische Flüssigkeiten. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 360–363, 1916.

J. H. Dellinger, The calculation of Planck's constant C_2. Journ. Washington Acad. **6**, 472, 1916.

A. Ehringhaus, Beiträge zur Kenntnis der Dispersion der Doppelbrechung einiger Kristalle. Neues Jahrb. f. Min. **41**. Beil. Bd. 342—419, 1916.

Dussaud, Nouvelles expériences de séparation des effets lumineux et calorifiques d'une source de lumière. C. R. **163**, 29—30, 1916.

K. S. Gibson, The effect of temperature upon the absorption spectrum of a synthetic ruby. Phys. Rev. **8**, 38—47, 1916.

C. S. Hudson and **R. Sayne**, The optical rotatory powers of some acetylated derivatives of maltose, cellose and lactose. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1867—1873, 1946.

R. F. Jackson, The saccharimetric normal weight and the specific rotation of dextrose. Journ. Washington Acad. **6**, 530—531, 1916.

H. E. Ives, The black body at the melting point of platinum as a fixed point in photometry. Phys. Rev. **8**, 250—253, 1916.

H. E. Ives and **E. F. Kingsbury**, The mechanical equivalent of light as determined from the brightness of the black body. Phys. Rev. **8**, 177 bis 190, 1916.

H. E. Ives and **E. F. Kingsbury**, The radiant luminous efficiency of the carbon incandescent lamp and the mechanical equivalent of light. Phys. Rev. **8**, 254—258, 1916.

H. E. Ives and **E. F. Kingsbury**, Note on black-body brightness equations based on equivalent wave-lenghts. Phys. Rev. **8**, 323—325, 1916.

J. Lifschitz, Studien über Chromophorfunktion. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 101—110, 1916.

J. Lifschitz, Studien über Chromophorfunktion. II. Zur Methodik der Absorptionsmessungen. III. Bemerkungen über die Vorausberechnung des Absorptionsvermögens. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 140—152, 1916.

Massol et **Faucon**, Sur l'absorption des radiations ultraviolettes par les dérivés bromés du méthane. C. R. **163**, 92—94, 1916.

H. Nagaoka, Change of absorption in pleochroic crystals at the temperature of liquid air. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 551—554, 1916.

E. L. Nichols and **H. L. Howes**, The fluorescence and absorption of certain pleochroic crystals of the uranyl salts. Phys. Rev. **6**, 364—385, 1916.

P. G. Nutting, Criteria for gray radiation. Journ. Washington Acad. **6**, 476—478, 1916.

Wo. Ostwald, Zur Kinetik der Multirotation in Gelatinesolen. Kolloid-Ztschr. **17**, 113—119, 1915.

W. Reinders, Birefractive colloidal solutions. Proc. Amsterdam **19**, 189 bis 197, 1916.

H. Rubens, Über Reflexionsvermögen und Dielektrizitätskonstante einiger amorpher Körper. Berl. Ber. 1916, 1280—1293.

K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure. (Experimentell bearbeitet mit H. Niggemann.) Ztschr. f. anorg. Chem. **97**, 285—311, 1916.

K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. (Experimentell bearbeitet mit H. Niggemann.) Ztschr. f. anorg. Chem. **98**, 77—85, 1916.

W. Voigt, Über merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüssigkeiten beobachtet sind. Gött. Nachr. 1916, 27—37.

R. B. Wilsey, The reflection coefficients of metals for the polarized components of light. Phys. Rev. **8**, 391—401, 1916.

R. Zsigmondy, Einige bemerkenswerte Eigenschaften des kolloidalen Goldes. Gött. Nachr. 1916, 38—61.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** The fluorescence and absorption of certain pleochroic crystals of the uranyl salts. Phys. Rev. **8**, 364—385, 1916.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

C. Davisson, The dispersion of hydrogen and helium on Bohr's theory. Phys. Rev. **8**, 20—27, 1916.

R. C. Dearle, Emission and absorption in the infrared spectrum of mercury. Proc. Roy. Soc. **92**, 608—620, 1916.

P. Debye, Die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren. Phys. Ztschr. **17**, 512—516, 1916.

J. M. Eder, Dss Bogenspektrum des Samariums. Wien. Ber. **125**, 883 bis 897, 1916.

E. Gehrcke, Atommodelle und Serienspektren. Die Naturwiss. **4**, 586—590, 1916.

G. Gouy, Sur le spectre continu, dependant de la raie *D*. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 320—321, 1916.

A. de Gramont, Du contrôle par l'analyse spectrale en matière de déterminations de poids atomiques. Journ. chim. phys. **14**, 336—339, 1916.

J. Hartmann, Tabellen für das Rowlandsche und das internationale Wellenlängensystem. 70 S. Abh. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1916.

J. Ishiwara, Über die Struktur des Atomkerns. (Die Spektren des Wasserstoffs und des Heliums.) Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **8**, 540—550, 1916.

L. Kilchling, Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 293—313, 317—310, 341—360, 1916.

A. S. King, The production in the electric furnace of the banded spectra ascribed to titanium oxide, magnesium hydride and calcium hydride. Astrophys. Journ. **43**, 341—346, 1916.

A. S. King, An attempt to detect the mutual influence of neighboring lines in electric furnace spectra showing anomalous dispersion. Proc. Nat. Acad. **2**, 461, 1916.

J. C. Mc Lennan, On the ionisation potentials of magnesium and other metals and on their absorption spectra. Proc. Roy. Soc. **92**, 574—583, 1916.

J. C. Mc Lennan and **A. Thomson**, On the Bunsen flame spectra of metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **92**, 584—590, 1916.

W. Ludwig, Messungen im kurzwelligen Teil des Vanadiumspektrums. 35 S. Diss. Bonn 1916.

K. W. Meißner, Die Gesetzmäßigkeiten im Neon- und Argonspektrum. Phys. Ztschr. **17**, 549—552, 1916.

K. W. Meißner, Interferometrische Wellenlängenbestimmungen im roten Spektralbezirk. Ann. d. Phys. **51**, 95—118, 1916.

F. Paschen, Bohrs Heliumlinien. Ann. d. Phys. **50**, 901—940, 1916.

O. W. Richardson and **C. B. Bazzoni**, Observations on the excitation of helium spectra. Nat. **98**, 5, 1916.

F. A. Saunders, Notes on certain ultraviolet spectra. Astrophys. Journ. **43**, 234—242, 1916.

K. Schaefer, Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Salpetersäure. (Experimentell bearbeitet mit St. Deichsel.) Ztschr. f. anorg. Chem. **98**, 70—76, 1916.

A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Ann. d. Phys. **51**, 1—94, 125—167, 1916.

J. Stark, Der Träger der Haupt- und Nebenserien der Alkalien, alkalischen Erden und des Heliums. Ann. d. Phys. **51**, 220—236, 1916.

H. S. Uhler, Über Thieles Phase in Bandenspektren. (Schluß.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 261—270, 1916.

H. A. Wilson, The luminosity of the positive column in gases at low pressures. Phys. Rev. **8**, 278—284, 1916.

R. W. Wood and **M. Kimura**, Scattering and regular reflexion of light by an absorbing gas. Phil. Mag. **32**, 329—344, 1916.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Bergholm, Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **51**, 414—426, 1916.

P. Debye, Quantenhypothese und Zeeman-Effekt. Gött. Nachr. 1916, 142—143. Phys. Zeitschr. **17**, 507—512, 1916.

E. J. Evans and **C. Croxson**, Preliminary note on the Stark-effect of the 4686 spectrum line. Phil. Mag. **32**, 327—329, 1916.

C. M. Hoogenboom, On the influence of an electric field on the light transmitted and dispersed by clouds. Proc. Amsterdam **19**, 415—432, 1916.

J. T. Howell, The effect of an electric field on the lines of lithium and calcium. Proc. Nat. Acad. Amer. **2**, 528—530, 1916.

H. Lüssem, Untersuchungen am Lithiumspektrum im elektrischen Felde. 28 S. Diss. Münster 1916.

L. Silberstein, On fluorescent vapours and their magneto-optic properties. Phil. Mag. **32**, 265—282, 1916.

A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Ann. d. Phys. **51,** 1—94, 1916.

A. Sommerfeld, Zur Theorie des Zeemann-Effekts der Wasserstofflinien, mit einem Anhang über den Stark-Effekt. Phys. Zeitschr. **17,** 491 bis 507, 1916.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. Backesse, Röntgenstrahlen und Metallprüfung. D. Opt. Wochenschr. 1915/16, 720—727.

C. G. Barkla, On the *X*-rays and the theory of radiation. Proc. Roy. Soc. **92,** 501—504, 1916.

M. de Broglie, Sur la bande d'absorption *K* des éléments pour les rayons *X*, suivie du brome au bismuth, et l'émission d'un tube Coolidge vers les très courtes longueurs d'onde. C. R. **163,** 87—99, 1916.

P. Cermak, Über Röntgenstrahlspektren, die an gekrümmten Kristallflächen erzeugt wurden. Phys. Ztschr. **17,** 405—409, 556, 1916.

P. Debye u. P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I. Gött. Nachr. 1916, 1—5.

P. Debye u. P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. II. Gött. Nachr. 1916, 16—26.

E. Friman, On the high-frequency spectra (*L*-series) of the elements lutetium-zinc. Phil. Mag. **32,** 497—499, 1916.

R. Glocker, Über die Abhängigkeit des Sekundärstrahlung-Emissionskoeffizienten von der Wellenlänge der erregenden Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **17,** 488—490, 1916.

Gouy, Sur la catoptrique des rayons *X* et son application à un spectrographe à foyers réels. Ann. de phys. **5,** 241—248, 1916.

V. F. Hess u. R. W. Lawson, Über die Zahl der γ-Strahlen von den Zerfallsprodukten des Radiums. Wien. Ber. **125,** 585—612, 1916.

A. W. Hull and **M. Rice,** The law of absorption of *X*-rays at high frequencies. Phys. Rev. **8,** 326—328, 1916.

W. H. Keesom, Die Interferenz der Röntgenstrahlen. Chem. Weekblad **13,** 366—392, 1916.

W. Kossel, Bemerkungen zum Seriencharakter der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **18,** 339—359, 1916.

Lüppo-Cramer, Die Eigenart der Röntgenstrahlenwirkung auf das Bromsilber. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15,** 313—316, 1916.

C. D. Miller, The absorption coefficients of soft *X*-rays. Phys. Rev. **8,** 329—343, 1916.

K. E. F. Schmidt, Beugung der Röntgenstrahlen in Metallen. (Erste Mitteilung.) Phys. Ztschr. **17,** 554—556, 1916.

W. Schottky, Bemerkungen zu den Gesetzen von Kossel und Glocker über Absorption und Emission von Röntgenstrahlung. Phys. Ztschr. **17,** 581—583, 1916.

H. Seemann, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallflächen. I. Ann. d. Phys. **51,** 391—413, 1916.

H. Seemann, Gleichheitsphotometer für Röntgenstrahlenhärtemesser. Phys. Ztschr. **17**, 622—626, 1916.

M. Siegbahn, Some remarks on the mica *X*-ray spectrometer of W. S. Gorton. Phys. Rev. 8, 320—322, 1916.

M. Siegbahn and **E. Friman,** On the high-frequency spectra (*L*-series) of the elements tantalium-uranium. Phil. Mag. **32**, 39—49, 1916.

M. Siegbahn and **E. Friman,** On an *X*-ray vacuum spectrograph. Phil. Mag. **32**, 494—496, 1916.

A. Smits and **F. E. C. Scheffer,** The interpretation of the Röntgenograms and Röntgenspectra of crystals. Proc. Amsterdam **19**, 432—438, 1916.

R. Swinne, Zum Ursprung der γ-Strahlenspektren und Röntgenstrahlenserien. Phys. Ztschr. **17**, 481—488, 1916.

E. G. Taylor, Phenomena attending the passage of *X*-rays through narrow apertures. Phys. Rev. 8, 207—208, 1916.

F. Voltz, Über sekundäre Wirkungen der Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **17**, 532—536, 1916.

D. L. Webster and **H. Clark,** A test for *X*-ray refraction made with monochromatic rays. Phys. Rev. 8, 528—533, 1916.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

K. v. Auwers, Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften isomerer und homologer hydroaromatischer Verbindungen. Lieb. Ann. **410**, 287—366, 1915.

H. E. Boeke, Eine Anwendung mehrdimensionaler Geometrie auf chemisch-mineralogische Fragen, die Zusammensetzung des Turmalins. Neues Jahrb. f. Min. **2**, 109—146, 1916.

A. van den Broek, Is proto-oxygen the principal constituent of the atoms? Nat. **97**, 479, 1916.

A. van den Broek, Eine allgemeine Zwillingsreihe der Atomarten. Phys. Ztschr. **17**, 579—581, 1916.

J. M. Burgers, Note on the model of the hydrogen-molecule of Bohr and Debye. Proc. Amsterdam **19**, 480—488, 1916.

J. Clay, Der Bau des Atoms. Chem. Weekblad **13**, 1078—1103, 1916.

A. Clayton, The functions of the higher valencies. Journ. Chem. Soc. **109**, 1046—1050, 1916.

W. D. Harkins u. **R. E. Hall,** Das periodische System und die Eigenschaften der Elemente. (Dritte Mitteilung über die Atomstruktur.) Ztschr. f. anorg. Chem. **97**, 175—240, 1916.

W. D. Harkins u. **R. E. Hall,** Berichtigung zu der Arbeit: Das periodische System und die Eigenschaften der Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **97**, 336, 1916.

J. H. Hildebrand, Solubility. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1452—1473, 1916.

A. Johnsen, Die Anordnung der Atome in Kristallen. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 52—129, 1917.

J. Ishiwara, Über die Struktur des Atomkerns. (Die Spektren des Wasserstoffs und des Heliums.) Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. 8, 540—550, 1916.

H. Kauffmann, Die neueren Forschungen der Valenzlehre. Die Naturwiss. 5, 17—23, 1917.

J. Lifschitz, Studien über Chromophorfunktionen. Ztschr. f. wiss. Photogr. 16, 101—110, 1916.

J. Lifschitz, Studien über Chromophorfunktionen. II. Zur Methodik der Absorptionsmessungen. III. Bemerkungen über die Vorausberechnung des Absorptionsvermögens. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 140—152, 1916.

A. Ogg and **F. L. Hopwood,** A critical test of the crystallographic law of valency volumes; a note on the crystalline structure of alkali sulphates. Phil. Mag. **32**, 518—525, 1916.

P. Pfeiffer, Die Kristalle als Molekülverbindungen. II. Ztschr. f. anorg. Chem. **97**, 161—174, 1916.

F. Rinne, Zur Kristallstereochemie. I. Ztschr. f. anorg. Chem. **96**, 317 bis 352, 1916.

F. Rinne, Beiträge zur Kenntnis des Feinbaus der Kristalle. Neues Jahrb. f. Min. 2, 47—108, 1916.

H. Schmidt, Neuere Vorstellungen über die Konstitution der Atome. Ztschr. f. phys. Unterr. **29**, 267—275, 1916.

T. Silbermann, Das Gesetz der Periodizität der Elemente und das natürliche periodische System. Chem. Ber. 2219—2222, 1916.

A. Ch. Sircar, The relation between the chemical constitution and colour of azocompounds. Journ. Chem. Soc. **109**, 757—776, 1916.

A. Smits, Molekularallotropie und Phasenallotropie in der organischen Chemie. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 35—58, 1916.

L. Vegard, Results of crystal analysis. Phil. Mag. **32**, 65—96, 1916.

L. Vegard, Results of crystal analysis. III. Phil. Mag. **32**, 505—518, 1916.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

S. Brodetsky, B. Hodgson, On the absorption of gases in vacuum-tubes. Phil. Mag. **32**, 259, 1916.

H. P. Kaufmann, Über die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetylen. 50 S. Diss. Jena 1916.

H. Ikeuti, The tracks of the α-particles from radium A in sensitive photographic films. Phil. Mag. **32**, 129—131, 1916.

F. Skaupy, Chemische Reaktionen bei elektrischen Entladungen in einer Edelgas-Hilfsatmosphäre. Chem. Ber. **49**, 2005—2006, 1916.

L. Vegard, On the electric absorption of gases in vacuum-tubes. Phil. Mag. **32**, 239—243, 1916.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. H. Jeffery, The electrolysis of nitric, sulphuric and orthophosphoric acids, using a gold anode. Trans. Faraday Soc. **11**, 172—180, 1916.

F. H. Jeffery, The electrolysis of concentrated hydrochloric acid, using a copper anode. Trans. Faraday Soc. **11**, 181—182, 1916.

C. **Schall**, Über die anodische Hydroperoxydbildung bei der Elektrolyse von Malonaten. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 422—423, 1916.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. **Beutel**, Beobachtungen über den Einfluß des Lichtes auf die Kristallwasserabgabe von Salzen. Österr. Chem. Ztg. **19**, 123—124, 1916.

M. **Bodenstein**, Bemerkung zu Vorstehendem. Ztschr. Elektrochem. **22**, 398, 1916.

H. **Bordier**, Action de la lumière sur l'iode et l'iodure d'amidon en milieu aqueuse. C. R. **163**, 205—206, 1916.

A. **Coehn** u. K. **Stuckardt**, Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe. Gött. Nachr. 99—123, 1916.

A. **Coehn** u. K. **Stuckardt**, Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe. Ztschr. f. phys. Chem. **91**, 722—744, 1916.

H. **Nordenson**, Über die vermutete „zerstäubende" Wirkung des Lichtes. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 288—292, 1915.

A. **Odencrants**, Untersuchungen über Intensitäts- und Intermittenzschwächung. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 69—91, 1916.

J. **Rheden**, Über den Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 33—60, 92—100, 1916.

G. **Sieper**, Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht. 49 S. Göttingen 1916.

A. **Tian**, Transformations et équilibre chimique de l'eau et des solutions de peroxyde d'hydrogène à la lumière ultra-violette. Ann. de phys. **5**, 248—365, 1916.

M. **Volmer**, Antwort von Herrn Bodenstein. Ztschr. f. Elektrochem. **22**, 398, 1916.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

G. **Berndt**, Radioaktive Leuchtfarben. D. Opt. Wochenschr. 804—805 1915/1916.

A. **van den Broek**, Eine allgemeine Zwillingsreihe der Atomarten. Phys. Ztschr. **17**, 579—581, 1916.

O. **Hönigschmid**, Über Radioelemente. Chem. Ber. **49**, 1835—1865, 1916.

R. C. **Sabot**, Nouvelle méthode de détermination de la radioactivité des minéraux. Arch. sc. phys. et. nat. **42**, 242—243, 1916.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

V. F. **Hess** u. R. W. **Lawson**, Über die Zahl der γ-Strahlen von den Zerfallsprodukten des Radiums. Wien. Ber. **125**, 585—612, 1916.

O. **Hönigschmid**, Über Radioelemente. Chem. Ber. **49**, 1835—1865, 1916,

O. Hönigschmid u. **St. Horovitz**, Zur Kenntnis des Atomgewichts des Urans. Wien. Ber. **124**, 1089—1094, 1915.

A. F. Kovárik and **L. W. Mc Keehan**, The magnetic spectra of the β-rays of radium DE and of radium and its products, determined by the statistical method. Phys. Rev. **8**, 574—578, 1916.

St. Loria, Über die Verdampfung des *Ra C*. Wien. Ber. **124**, 1077—1088, 1015.

W. Makower, The efficiency of recoil of radium D from radium C. Phil. Mag. **32**, 226—229, 1916.

St. Meyer u. **R. W. Lawson**, Zur Kenntnis der mittleren Lebensdauer des Radiums. Wien. Ber. **125**, 723—733, 1916.

W. Mohr, Die Absorption von Radiumemanation durch Kokosnußkohle. Ann. d. Phys. **51**, 549—576, 1916.

T. W. Richards and **C. Wadsworth**, Density of radio-lead from pur norwegian cleveite. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1658—1660, 1916.

E. Wassmer, Quelques observations sur l'émanation du radium. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 331—332, 1916.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

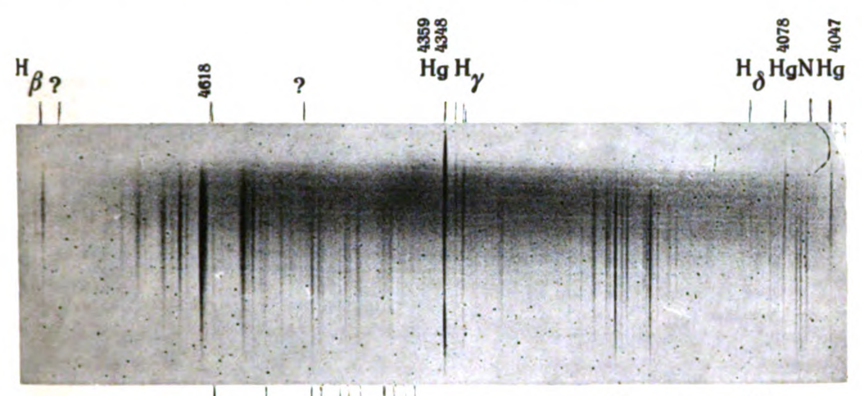


Fig. 1. Erste blaue und rote Schicht in $H_2 + xO_2 + xH_g$.

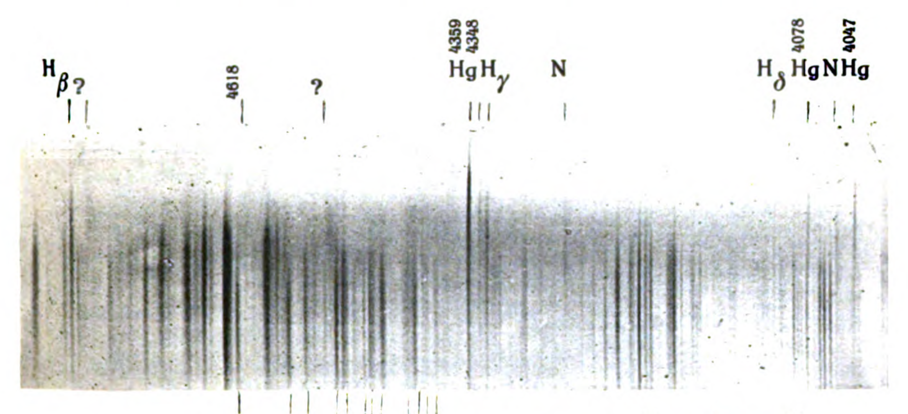


Fig. 2. Erste blaugesäumte rote Schicht in $H_2 + xO_2 + xH_g$.

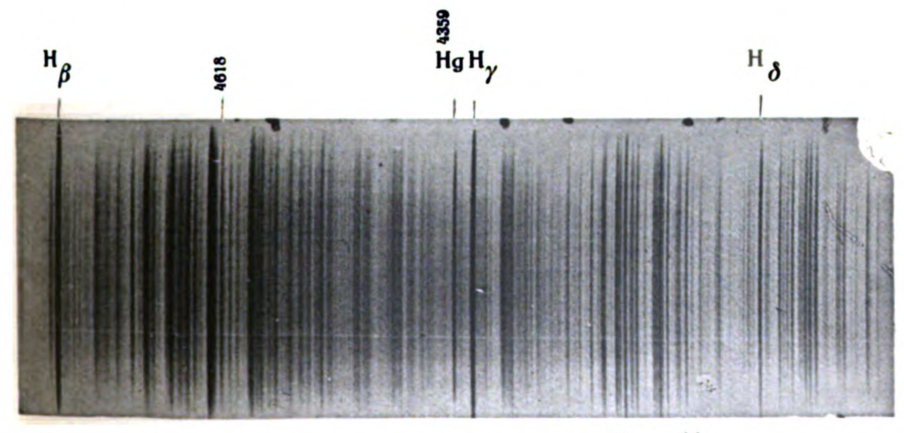


Fig. 3. Negative Glimmschicht in $H_2 + xH_g$.

J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

14. Band. Jahr 1917. Heft 3.

Die Nordströmsche Gravitationstheorie.
(Bericht.)

Von **M. v. Laue.**

Literatur.

1. G. Nordström, Relativitätsprinzip und Gravitation. Phys. Ztschr. **13**, 1126, 1912.
2. M. Behacker, Der freie Fall und die Planetenbewegung in Nordströms Gravitationstheorie. Phys. Ztschr. **14**, 989, 1913.
3. G. Nordström, Träge und schwere Massen in der Relativitätsmechanik. Ann. d. Phys. **40**, 856, 1913.
4. G. Nordström, Zur Theorie der Gravitation vom Standpunkt des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **42**, 533, 1913.
5. A. Einstein, Zum gegenwärtigen Stand des Gravitationsproblems. Phys. Ztschr. **14**, 1249, 1913.
6. G. Nordström, Über den Energiesatz in der Gravitationstheorie. Phys. Ztschr. **15**, 375, 1914.
7. G. Nordström, Über die Möglichkeit, das elektrische Feld und das Gravitationsfeld zu vereinigen. Phys. Ztschr. **15**, 504, 1914.
8. E. Freundlich, Über die Verschiebung der Sonnenlinien nach dem roten Ende auf Grund der Hypothesen von Einstein und Nordström. Phys. Ztschr. **15**, 369, 1914.
9. G. Nordström, Die Fallgesetze und Planetenbewegungen in der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **43**, 1101, 1914.
10. G. Nordström, Zur Elektrizitäts- und Gravitationstheorie. Finska Vetenskaps Societetens Förhandlingar **57**, 1914.
11. A. Einstein und A. D. Fokker, Die Nordströmsche Gravitationstheorie vom Standpunkt des absoluten Differentialkalküls. Ann. d. Phys. **44**, 321, 1914.
12. G. Nordström, Über eine mögliche Grundlage einer Theorie der Materie. Finska Vetenskaps Societetens Förhandlingar **57**, 1915.
13. E. Freundlich, Über die Gravitationsverschiebung der Spektrallinien bei Fixsternen. Phys. Ztschr. **16**, 115, 1915.
14. H. Seeliger, Über die Gravitationswirkungen auf Spektrallinien. Astronom. Nachr. **202**, 1916.
15. A. Einstein, Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **49**, 769, 1916.
16. H. Seeliger, Über die sogenannte absolute Bewegung. Münch. Sitz.-Ber. 1906, S. 85.

17. C. **Maxwell**, Scient. Pap. 1, 570.
18. M. **Abraham**, Eine neue Gravitationstheorie. Arch. f. Math. u. Phys. (3) **20**, 193, 1912.
19. R. v. **Eötvös**, Über die Anziehung der Erde auf verschiedene Substanzen. Math. u. Naturw. Ber. aus Ungarn **8**, 65, 1890. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **15**, 688, 1891. Vgl. auch Ann. d. Phys. **59**, 354, 1896 bzw. S. 373.
20. G. **Mie**, Das Prinzip von der Relativität des Gravitationspotentials. Festschrift, Elster und Geitel gewidmet, S. 251, 1915.
21. M. **Abraham**, Neuere Gravitationstheorien. Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **11**, 470, 1914.

Bezeichnungen[1]).

c die Lichtgeschwindigkeit, x, y, z rechtwinklige Koordinaten, t die Zeit, $l = ict$, τ die Eigenzeit, V bedeutet das Volumen eines Körpers, ein Differential davon nennen wir δV; W^m, W^e, W^g sind die Dichten der mechanischen, der elektromagnetischen und der Gravitationsenergie, die selbst mit E^m, E^e, E^g bezeichnet werden. m ist die träge, M die wägbare Masse eines Körpers, e die elektrische Ladung, ϱ deren Dichte. $\mathfrak{q}$ ist die Geschwindigkeit eines Körpers, $\mathfrak{E}$ die elektrische, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke, $\mathfrak{D}$ die elektrische, $\mathfrak{B}$ die magnetische Verschiebung, $\mathfrak{S}$ die Dichte der Energieströmung, $\mathfrak{g}$ die Dichte des Impulses (Impuls pro Volumeneinheit), $\mathfrak{J}$ der elektrische Leitungsstrom. Δ der Laplacesche Operator

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

$\square$ dessen vierdimensionale Verallgemeinerung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial l^2} = \Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}.$$

$\operatorname{grad}\varphi$, wo φ ein Skalar, ist der Raumvektor mit den Komponenten

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

$\Gamma\varrho\alpha\delta\varphi$, wo φ eine im Vierdimensionalen skalare Größe, also gegen die Lorentztransformation invariant ist, ist der Vierervektor mit den Komponenten $\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \frac{\partial \varphi}{\partial c}$.

F, Y und P sind Vierervektoren; der erstere die Viererkraft, deren räumliche Komponenten mit den Komponenten der pondero-

1) Die Bezeichnungen stimmen mit denen überein, die der Verf. im Buche „Das Relativitätsprinzip“, Braunschweig, 2. Aufl. 1913, verwandt hat. Bei weiteren Hinweisen wird dies Buch einfach als „Relativitätsprinzip“ zitiert.

motorischen Kraft $\mathfrak{F}$ pro Volumeneinheit (Kraftdichte) übereinstimmen, während $-icF_l$ die Leistung pro Volumeneinheit mißt; der zweite hat die Komponenten

$$Y_x = \frac{1}{c}\frac{dx}{d\tau} = \frac{\mathfrak{q}_x}{\sqrt{c^2 - q^2}} \text{ usw.,} \quad Y_l = \frac{1}{c}\frac{dl}{d\tau} = \frac{ic}{\sqrt{c^2 - q^2}}$$

und heißt die Vierergeschwindigkeit; P ist der elektrische Viererstrom mit den Komponenten $P_x = \frac{1}{c}(\mathfrak{J}_x + \varrho\,\mathfrak{q}_x)$ usw., $P_l = i\varrho$. $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{M}^*$, $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{B}^*$ sind Sechservektoren, die ersteren haben zu Komponenten

$$\mathfrak{M}_{xl} = \mathfrak{M}_{yz}^* = -i\mathfrak{E}_x, \quad \mathfrak{M}_{yz} = \mathfrak{M}_{xl}^* = \mathfrak{B}_x \text{ usw.,}$$

die letzteren

$$\mathfrak{B}_{xl} = \mathfrak{B}_{yz}^* = -i\mathfrak{D}_x, \quad \mathfrak{B}_{yz} = \mathfrak{B}_{xl}^* = \mathfrak{H}_x \text{ usw.}$$

$$(AB) = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z + A_l B_l$$

ist das skalare Produkt aus zwei Vierervektoren A, B. $[A\mathfrak{F}]$ das vektorielle Produkt aus einem Vierer- und einem Sechservektor, ist selbst ein Vierervektor und hat die Komponenten:

$$[A\mathfrak{F}]_x = A_y \mathfrak{F}_{xy} + A_l \mathfrak{F}_{xz} + A_z \mathfrak{F}_{xl} \text{ usw.}$$

$$\operatorname{Div} A = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} + \frac{\partial A_l}{\partial l}$$

ein Skalar, ist die Divergenz des Vierervektors A. $\Delta iv\,\mathfrak{F}$, die Divergenz eines Sechservektors, ist ein Vierervektor mit den Komponenten

$$\Delta iv_x \mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{F}_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{F}_{xl}}{\partial l} \text{ usw.}$$

$\mathfrak{p}$ bezeichnet einen gewöhnlichen (symmetrischen) räumlichen Spannungstensor, die Indizes m, e, g daran unterscheiden die mechanischen von den elektromagnetischen und den Gravitations-Spannungen.

T ist ein vierdimensionaler (symmetrischer) Trägheitstensor, seine Komponenten ergeben sich aus dem Schema

$$\begin{array}{llll}
T_{xx} = \mathfrak{p}_{xx}, & T_{xy} = \mathfrak{p}_{xy}, & T_{xz} = \mathfrak{p}_{xz}, & T_{xl} = ic\mathfrak{g}_x = \frac{i}{c}\mathfrak{S}_x, \\
 & T_{yy} = \mathfrak{p}_{yy}, & T_{yz} = \mathfrak{p}_{yz}, & T_{yl} = ic\mathfrak{g}_y = \frac{i}{c}\mathfrak{S}_y, \\
 & & T_{zz} = \mathfrak{p}_{zz}, & T_{zl} = ic\mathfrak{g}_z = \frac{i}{c}\mathfrak{S}_z, \\
 & & & T_{ll} = -W.
\end{array}$$

Die Indizes m, e, g haben dieselbe Bedeutung wie bei dem Tensor $\mathfrak{p}$. $\Delta iv\, T$ ist ein Vierervektor mit den Komponenten

$$\Delta iv_x T = \frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial T_{xl}}{\partial l} \text{ usw.}$$

$\frac{d\alpha}{dt}$ bedeutet die Veränderung einer Zustandsgröße α in einem bewegten materiellen Punkt pro Zeiteinheit. $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ ist der Differentialquotient von α nach t im festen Raumpunkt x, y, z.

Die elektromagnetischen Größen sind alle im Lorentzschen Meßsystem gemessen (vgl. H. A. Lorentz, Enz. d. math. Wissensch. V, 13, Nr. 7).

Einleitung.

Unter den Gravitationstheorien, welche an die Relativitätstheorie anknüpfen, hat zurzeit wohl die Einsteinsche Theorie die meisten Anhänger. Und sie verdient dies in gewisser Hinsicht durch die gewaltige geistige Leistung, aus dem allgemeinen Grundsatz: „Die Gesetze der Physik müssen so beschaffen sein, daß sie in bezug auf beliebig bewegte Bezugssysteme gelten" eine mathematische Theorie nicht nur der Gravitation, sondern der Physik überhaupt, samt einer ganz neuen Auffassung von Raum und Zeit zu entwickeln. Hinzu kommt ihre bestechende mathematische Eleganz. Ihre größte werbende Kraft liegt aber wohl in dem genannten Grundsatz selbst, besonders da er scheinbar eine erhebliche Lücke im Aufbau unseres physikalischen Weltbildes schließt. Hören wir darüber zunächst Herrn Einstein selbst (15):

„Der klassischen Mechanik und nicht minder der speziellen Relativitätstheorie haftet ein erkenntnistheoretischer Mangel an, der vielleicht zum ersten Male von E. Mach klar hervorgehoben wurde. Wir erläutern ihn an folgendem Beispiel. Zwei flüssige Körper von gleicher Größe und Art schweben frei im Raum in so großer Entfernung voneinander (und von allen übrigen Massen), daß nur diejenigen Gravitationskräfte berücksichtigt werden müssen, welche die Teile eines dieser Körper aufeinander ausüben. Die Entfernung der Körper aber sei unveränderlich. Relative Bewegungen der Teile eines Körpers gegeneinander sollen nicht auftreten. Aber jede Masse soll — von einem relativ zu der anderen Masse ruhenden Beobachter aus beurteilt — um die Verbindungslinien der Massen mit konstanter Winkelgeschwindigkeit rotieren. (Es ist dies eine konstatierbare Relativbewegung beider Massen.) Nun denken wir uns die obere Fläche beider Körper (S_1 und S_2) mit Hilfe (relativ ruhender) Maßstäbe ausgemessen; es ergebe sich, daß die Oberfläche von S_1 eine Kugel, die von S_2 ein Rotationsellipsoid sei."

Wir fragen nun: Aus welchem Grunde verhalten sich die Körper

S_1 und S_2 verschieden? Eine Antwort auf diese Frage kann nur dann als erkenntnistheoretisch befriedigend[1]) anerkannt werden, wenn die als Grund angegebene Sache eine beobachtbare Erfahrungstatsache ist; denn das Kausalitätsgesetz hat nur dann den Sinn einer Aussage für die Erfahrungswelt, wenn als Ursachen und Wirkungen letzten Endes nur beobachtbare Tatsachen auftreten.

Die Newtonsche Mechanik gibt auf diese Frage keine befriedigende Antwort. Sie sagt nämlich folgendes. Die Gesetze der Mechanik gelten wohl für einen Raum R_1, gegen welchen der Körper S_1 in Ruhe ist, nicht aber gegenüber einem Raume R_2, gegen welchen S_2 in Ruhe ist. Der berechtigte Galileische Raum R_1, der hierbei eingeführt wird, ist aber eine bloß fingierte Ursache, keine beobachtbare Sache. Es ist also klar, daß die Newtonsche Mechanik der Forderung der Kausalität in dem betrachteten Falle nicht wirklich, sondern nur scheinbar Genüge leistet, indem sie die bloß fingierte Ursache R_1 für das beobachtbare verschiedene Verhalten der Körper S_1 und S_2 verantwortlich macht.

Eine befriedigende Antwort auf die oben aufgeworfene Frage kann nur so lauten: Daß aus S_1 und S_2 bestehende physikalische System zeigt für sich allein keine denkbare Ursache, auf welche das verschiedene Verhalten von S_1 und S_2 zurückgeführt werden könnte. Die Ursache muß also außerhalb des Systems liegen. Man gelangt zu der Auffassung, daß die allgemeinen Bewegungsgesetze, welche im speziellen die Gestalten von S_1 und S_2 bestimmen, derart sein müssen, daß das mechanische Verhalten von S_1 und S_2 ganz wesentlich durch ferne Massen mitbedingt werden muß, welche wir nicht zum betrachteten System gerechnet hatten. Diese fernen Massen (und ihre Relativbewegungen gegen die betrachteten Körper) sind dann als Träger prinzipiell beobachtbare Ursachen für das verschiedene Verhalten unserer betrachteten Körper anzusehen; sie übernehmen die Rolle der fingierten Ursache R_1. Von allen denkbaren, relativ zueinander beliebig bewegten Räumen R_1, R_2 usw. darf a priori keiner als bevorzugt angesehen werden, wenn nicht der dargelegte erkenntnistheoretische Einwand wieder aufleben soll. Die Gesetze der Physik müssen so beschaffen sein, daß sie in bezug auf beliebig gewählte Bezugssysteme gelten.

1) „Eine derartige erkenntnistheoretisch befriedigende Antwort kann natürlich immer noch physikalisch unzutreffend sein, falls sie mit anderen Erfahrungen im Widerspruch steht“ (Anm. von A. Einstein).

Wir gelangen also auf diesem Wege zu einer Erweiterung des Relativitätspostulats."

Diesen Ausführungen müssen wir zunächst darin unbedingt zustimmen, daß eine Antwort auf die behandelte Frage nur dann als befriedigend anerkannt werden kann, wenn „die als Grund angegebene Sache eine beobachtbare Erfahrungstatsache ist"[1]). In allem anderen aber halten wir einen Widerspruch für möglich. Daß der Galileische berechtigte Raum R_1 (wir ziehen den Ausdruck Bezugssystem vor) „eine bloß fingierte Ursache ist", ist nämlich unseres Erachtens eine physikalische Hypothese und nichts weiter. Wie man im Sinne der Newtonschen Mechanik und der darin mit ihr im Einklang stehenden Relativitätstheorie berechtigte Bezugssysteme durch Versuche feststellen kann (und nur diese Bedeutung wird man dem Wort „beobachten" doch zuschreiben können), hat schon 1906 H. Seeliger (16) in vortrefflich klarer Weise auseinandergesetzt. Freilich sind diese Versuche, bei denen es auf die Bewegung völlig unbeeinflußter Massen ankommt, Gedankenversuche, ebenso der Ausführung entrückt, wie manche Gedankenversuche der Thermodynamik; und die Einsteinsche Gravitationstheorie muß leugnen, daß sie, wenn man sie anstellen könnte, in der von Seeliger beschriebenen Weise verliefen. Auch ihnen liegt eine physikalische Hypothese zugrunde, die, vielleicht ohne hinreichenden Grund, bisher stets angenommen wurde. Aber die Beobachtung zweier sich gegeneinander drehender Körper, die dem Einfluß aller anderen entzogen wären, und an denen man nach Einstein ein anderes als das oben geschilderte Verhalten — nämlich völlige Gleichheit ihrer Formen — beobachten müßte, ist ja ebenso wenig möglich. Von einem erkenntnistheoretischen Mangel der klassischen Mechanik und der „speziellen" Relativitätstheorie kann jedenfalls seit der Seeligerschen Abhandlung nicht mehr die Rede sein.

Jene Mach-Einsteinsche Hypothese läßt sich wie so viele andere Sätze in der Physik nur in mehr oder minder entfernten Folgerungen an der Erfahrung prüfen. Von wenigstens möglicherweise beobachtbaren Folgerungen, welche die Einsteinsche Theorie von der alten

---

1) Einsteins Anmerkung dazu ist allerdings vielleicht mißverständlich. Ließe sich keine erfahrungsgemäß zutreffende und zugleich erkenntnistheoretisch befriedigende Antwort finden, so wäre es an der Zeit, die Physik als Wissenschaft aufzugeben. Einstein meint unseres Erachtens, daß mehrere erkenntnistheoretisch befriedigende Antworten denkbar sind, von denen aber nur eine erfahrungsgemäß richtig sein kann.

Newtonschen unterscheiden, sind bisher in der Literatur drei besprochen:

1. In der Nähe großer Massen, wie es die Fixsterne sind, verlaufen alle physikalischen Vorgänge langsamer als sonst; u. a. auch die intramolekularen Schwingungen, welche zur Aussendung spektral homogenen Lichtes führen. Alle von Körpern auf Fixsternen ausgesandten Spektrallinien sind also gegenüber denselben Linien bei irdischen Lichtquellen nach Rot verschoben (15). Mit Sicherheit ist dieser Einsteineffekt, wie die Astronomen ihn nennen, wohl noch nicht beobachtet; er dürfte auch nicht leicht von Verschiebungen durch Druckveränderungen und ähnliche Ursachen zu unterscheiden sein (8), (13), (14). Aber auch seine einwandfreie Feststellung brauchte noch nicht zur Annahme der Einsteinschen Gravitationstheorie zu führen; denn die Nordströmsche Theorie, welche das Relativitätsprinzip in seiner ursprünglichen Fassung beibehält, führt auf genau dieselbe Rotverschiebung (vgl. § 4).

2. Der Planet Merkur zeigt eine Bewegung seines Perihels, welche sich zwar zum Teil aus den Störungen durch die anderen Planeten erklärt, bei der aber zwischen der bisherigen Rechnung und der Beobachtung ein unaufgeklärter Unterschied von $45 + 5$ Bogensekunden Verschiebung im Jahrhundert übrig bleibt. Die Einsteinsche Gravitationstheorie liefert beim Zweikörperproblem Sonne—Planet (genauer: Bewegung zweier Massenpunkte, falls die Masse des einen überwiegt) für den Planeten eine elliptische Bahn, welche sich langsam in ihrer Ebene im Sinne des Umlaufs des Planeten dreht. Für den Merkur berechnet sich daraus eine Perihelverschiebung von 43 Bogensekunden im Jahrhundert (15). Diese Übereinstimmung zwischen zwei einzelnen Zahlen, erhalten unter Bedingungen, an denen jede willkürliche Veränderung unmöglich ist, bei der uns selbst unsicher scheint, ob die Voraussetzungen (wir denken an die Annahme zweier Massenpunkte) mit ausreichender Genauigkeit erfüllt ist, scheint uns, so bemerkenswert sie ist, doch kein hinreichender Grund, das gesamte physikalische Weltbild von Grund aus zu ändern, wie es die Einsteinsche Theorie tut. Ob es keine Gravitationstheorie auf Grund des ursprünglichen Relativitätsprinzips geben kann, welche beim Zweikörperproblem dasselbe leistet, bleibt noch dahingestellt. Die Nordströmsche Theorie tut es allerdings nicht (§ 5b).

3. Die Mach-Einsteinsche Hypothese von der Gleichwertigkeit aller Bezugssysteme ergibt ohne jede Rechnung, daß sich die Lichtstrahlen in einem hinreichend starken Gravitationsfeld merklich krümmen

müssen (15). Allgemeiner gesprochen werden alle elektromagnetischen Vorgänge, auch solche im leeren Raum, vom Gravitationsfeld beeinflußt, nicht einmal der Zahlwert der Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum bleibt unverändert. Die Rechnung ergibt für einen an der Sonne vorüberstreifenden Lichtstrahl eine Gesamtablenkung von 0,84, beim Jupiter von 0,01 Bogensekunden. Dieser zweite Einsteineffekt könnte unseres Erachtens in der Tat die Entscheidung über die Einsteinsche Theorie am ehesten herbeiführen. Leider liegt aber noch kein Beobachtungsmaterial darüber vor.

Uns scheint nach alledem kein zwingender Grund zur Annahme der Mach-Einsteinschen Hypothese und damit der Einsteinschen Gravitationstheorie zu bestehen. Das gibt uns hier Veranlassung, von den auf dem ursprünglichen Relativitätsprinzip beruhenden Gravitationstheorien diejenige in zusammenfassender Darstellung vorzutragen, welche uns — vielleicht mangels einer solchen — bisher weniger beachtet zu sein scheint, als sie verdient, nämlich die Nordströmsche.

Auf einen gewissen inneren Zusammenhang der Nordströmschen und der Einsteinschen Theorie haben Einstein und Fokker (11) aufmerksam gemacht. Führt man in die Einsteinsche Verallgemeinerung der Poissonschen Differentialgleichung, also in die Differentialgleichung des Gravitationsfeldes, die Forderung ein, daß das ursprüngliche Relativitätsprinzip mit seinen bevorzugten Bezugssystemen und der unveränderlichen Lichtgeschwindigkeit erhalten bleibt, so gelangt man notwendigerweise zu der entsprechenden Differentialgleichung der Nordströmschen Theorie (Gl. 23 dieser Zusammenfassung).

§ 1. Die physikalischen Grundlagen der Nordströmschen Theorie.

Seit der Standpunkt der Fernwirkung in der Elektrodynamik verlassen ist, glaubt auch für die Gravitation wohl niemand mehr recht daran, und die Relativitätstheorie forderte bekanntlich von vornherein, daß sich jede physikalische Wirkung im leeren Raum mit der Lichtgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec fortpflanzt. Das Newtonsche Anziehungsgesetz kann danach trotz der glänzenden Entwicklung der daran anknüpfenden theoretischen Astronomie nicht allgemein gültig sein, sondern streng höchstens für statische Felder, annähernd auch in dem Fall gelten, daß die Geschwindigkeiten der Körper hinreichend klein sind; eine Voraussetzung, welche auch für die planetarischen Geschwindigkeiten offenbar zutrifft.

Die formale Übereinstimmung zwischen dem Newtonschen und dem Coulombschen Gesetz legt nun den Gedanken nahe, die Maxwellsche Theorie so auf die Gravitation zu übertragen, daß man die Elektrizitätsmenge durch die wägbare Masse ersetzt. Nur muß dann, da sich zwei Massen im Gegensatz zu zwei Elektrizitätsmengen gleichen Vorzeichens anziehen, die ponderomotorische Kraft mit den Feldvektoren durch eine Gleichung verknüpft werden, welche sich im Vorzeichen von der entsprechenden in der Elektrodynamik unterscheidet[1]. — Die notwendige Folge ist, daß dann auch die den Maxwellschen Spannungen entsprechenden Gravitationsspannungen, die Energiedichte und der Energiestrom, kurz alle die Größen, welche die Relativitätstheorie zum Welttensor T zusammenfaßt, in ihrer Verknüpfung mit den Feldvektoren das andere Vorzeichen erhalten. Da im elektromagnetischen Feld die Energiedichte $W = -T_{ll}$ notwendig positiv ist, würde sie also im Gravitationsfeld notwendig negativ. Man veranschaulicht sich dies leicht am Beispiel zweier Massenpunkte. Zwei gleichartige elektrische Punktladungen haben in unendlicher Entfernung voneinander keine Energie der Wechselwirkung; die gesamte elektrische Energie ist vielmehr die Summe der Eigenenergien ihrer beiden Felder. Doch erhält die Energie der Wechselwirkung einen positiven Betrag, sowie man sie auf endliche Entfernungen aneinanderbringt, weil dabei mechanische Arbeit in Feldenergie umgewandelt wird. Umgekehrt wird bei der Annäherung zweier Massenpunkte dem Gravitationsfeld Energie der Wechselwirkung entzogen; und wenn man diese bei unendlichem Abstand gleich Null annimmt, was wohl kaum zu umgehen ist, so ist sie in allen anderen Fällen negativ. Schon Maxwell (17) hat aus diesem Grunde jene Übertragung der Elektrodynamik verworfen. Abraham (18) hat später darauf hingewiesen, daß ein schwingender Massenpunkt nach dieser Theorie statt der Dämpfung, welche ein schwingendes Elektron infolge der Energieausstrahlung erleidet, eine immer neue Anregung infolge von „Einstrahlung" erfahren müßte; der Ruhezustand wäre danach kein stabiles Gleichgewicht, da die geringste Schwingung um ihn von selbst ihre Amplitude vergrößern müßte (20). (Die Nordströmsche Theorie liefert Energieausstrahlung, vgl. § 5a.)

Aber noch ein anderes Bedenken liegt gegen jene Übertragung

---

1) Wir meinen die Beziehung $\mathfrak{F} = \varrho\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{H}]\right)$, in der $\mathfrak{F}$ die auf die Volumeneinheit bezogene ponderomotorische Kraft, ϱ die Dichte der elektrischen Ladung, $\mathfrak{E}$ die elektrische, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke und $\mathfrak{q}$ die Geschwindigkeit des Körpers bedeutet.

vor. Sie führt entsprechend dem Gesetz von der Erhaltung der Elektrizitätsmenge zum Satz von der Erhaltung der wägbaren Masse M. Die Relativitätstheorie lehrt die Veränderlichkeit der trägen Masse m. Träge und wägbare Masse können daher nicht in einem unveränderlichen Verhältnis zueinander stehen[1]).

Und doch spricht alle Erfahrung dafür, daß dies Verhältnis nicht nur beim gleichen Körper immer dasselbe ist, sondern auch für alle Körper den gleichen Wert hat (Satz von der Äquivalenz der trägen und der wägbaren Masse). Schon das gleich schnelle Fallen aller Körper im Gravitationsfeld der Erde weist auf ihn hin. Genauer aber läßt sich dieser Satz daran prüfen, daß die Resultante aus der Erdanziehung, welche von der wägbaren Masse, und die Zentrifugalkraft infolge der Erddrehung, welche von der trägen Masse abhängt, bei allen Körpern dieselbe Richtung hat; hätte die resultierende Kraft bei verschiedenen Körpern verschiedene Richtung, so erführe nach einem bekannten Satze der Mechanik über die Zusammensetzung von Kräften ein System aus verschiedenen festen Körpern auf der Erde nicht nur eine resultierende Kraft, sondern auch ein Drehmoment. Eötvös (19) hat ein solches gesucht, indem er ein derartiges System an einem feinen Faden aufhing; ohne Erfolg, obwohl es sich schon hätte zeigen müssen, wenn das Verhältnis der beiden Massen beim einen Körper um das 10^{-7}fache von diesem Verhältnis beim anderen unterschieden hätte.

Trotz dieser hohen Genauigkeit reicht der Versuch allerdings nicht aus, um die Unveränderlichkeit des Verhältnisses beider Massen bei einem und demselben Körper darzutun; wir wissen ja, wie wenig alle verfügbaren Energieänderungen die träge Masse beeinflussen[2]). Dennoch wird man sich kaum des Gefühls erwehren, daß, wenn dies Verhältnis bei den chemisch verschiedensten Körpern stets denselben Wert hat, dieser Wert auch für einen und denselben Körper stets der gleiche bleibt. Über eine hieran anschließende Frage sagt uns allerdings unsere Erfahrung gar nichts: Ändert sich dies Verhältnis vielleicht, wenn wir den Körper in ein anderes Gravitationsfeld bringen? Die Nordströmsche Theorie muß dies bejahen, sie setzt

$$M = gm, \tag{1}$$

1) Unter Masse ist in diesem Bericht stets die Ruhmasse zu verstehen.

2) Die Beziehung lautet $m = \frac{E^0}{c^2}$; m ist die Ruhmasse, E^0 die Ruhenergie; der Divisor c^2 verkleinert die Massenänderungen so erheblich. Vgl. das „Relativitätsprinzip" § 28.

wo g ein vom Gravitationspotential, aber auch nur davon abhängiger Faktor ist.

Freilich läßt sich Äquivalenzsatz (1) nur für „vollständige statische oder stationäre Systeme" [1]) aussprechen, schon deshalb, weil es sonst im allgemeinen nach der Relativitätstheorie eine träge Masse nicht gibt. Im allgemeinen lassen sich die Trägheitseigenschaften eines Körpers nur durch den mechanischen Welttensor T^m ausdrücken, so daß an die Stelle der Gleichung (1) eine Beziehung zwischen der „spezifischen Wägbarkeit" μ und diesem Tensor treten muß. Und wir müssen hier sogleich noch einen Schritt weiter gehen. Der mechanische Welttensor T^m spielt in der Relativitätstheorie keine naturgesetzlich bevorzugte Rolle; der elektromagnetische Tensor T^e und der neu einzuführende Gravitationstensor T^g sind ihm physikalisch durchaus gleichwertig. (Nur daß es für den mechanischen Tensor T^m unter den berechtigten Bezugssystemen K ein „Ruhsystem" K^0 gibt, für das die drei Komponenten T_{xl}^m, T_{yl}^m, T_{zl}^m verschwinden, führt bei ihm zu gewissen mathematischen Vereinfachungen.) Somit werden wir verlangen müssen, daß die Tensoren T^e und T^g in der gleichen Weise wie T^m mit μ verknüpft sind. Überhaupt müssen T^e und T^m für alle Gravitationswirkungen völlig gleichberechtigt sein, während naturgemäß T^g dafür eine gewisse Sonderstellung beanspruchen kann.

Die Anforderungen, welche die Nordströmsche Gravitationstheorie erfüllen will, können wir nun folgendermaßen aussprechen [2]):

1. Das Relativitätsprinzip soll unverändert gelten. Dies bedingt, daß sich die Gravitationswirkungen im leeren Raum mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten. Außerdem ist dazu notwendig, daß die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum, auch in Gravitationsfeldern, den unveränderlichen Wert $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec hat. Am sichersten erfüllen wir diese Forderung, wenn wir die völlige Unabhängigkeit der elektromagnetischen und Gravitations-Vorgänge fordern.

---

1) Die hinreichenden, nicht aber notwendigen Bedingungen für die Existenz einer trägen Masse, auf denen die Sonderstellung der vollständigen statischen Systeme beruht, sind

$$\mathrm{div}\, \mathfrak{p}^0 = 0, \quad \int \mathfrak{g}^0\, \delta V^0 = 0;$$

auf ihre Erfüllung bei gewissen nicht statischen, wohl aber stationären Systemen ist in § 33 des „Relativitätsprinzips" hingewiesen; daß drehende Körper mit Rotationssymmetrie dazu gehören, hat zuerst Nordström veröffentlicht.

2) Es ist damit keineswegs gesagt, daß wir die fünf folgenden Forderungen als Axiome zugrunde legen müßten; Forderung 3. z. B. wird sich später aus der Theorie ableiten lassen.

2. Wir fordern ferner gemäß der Relativitätstheorie den Energie- und Impulssatz in der Form der Gleichung[1])

$$F^g = -\varDelta iv\, T^g \tag{2}$$

für die Viererkraft F^g und den Welttensor T^g der Gravitation und fügen sogleich hinzu, daß die Energiedichte

$$W^g = -T_{ll}^g$$

notwendig positiv sein soll.

3. Für die Gravitationsstatik gilt das Newtonsche Anziehungsgesetz.

4. Für vollständige statische und stationäre Systeme gilt der Äquivalenzsatz

$$M = g\,m\,.$$

Im allgemeinen muß sich die von einem Körper ausgehende Gravitationswirkung auf dessen mechanischen Welttensor T^m zurückführen lassen.

5. Alle Gleichungen der Gravitationstheorie müssen sich in solche Form bringen lassen, daß darin der mechanische Tensor T^m und der elektromagnetische Tensor T^e völlig gleichberechtigt auftreten; dem Gravitationstensor T^g kommt dagegen eine gewisse Sonderstellung zu.

§ 2. Die Grundgleichungen (1), (3), (4).

Die Grundgleichungen der Nordströmschen Theorie sind die einfachste vierdimensionale Verallgemeinerung der Potentialtheorie im Dreidimensionalen. Sie beschreiben das Gravitationsfeld mittels eines im vierdimensionalen Sinn skalaren, also gegenüber der Lorentztransformation unveränderlichen Gravitationspotentials φ^* und verknüpfen dies mit der „spezifischen Wägbarkeit" μ der Körper durch die verallgemeinerte Poissonsche Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial l^2} = \Box \varphi^* = g(\varphi^*)\,\mu\,. \tag{3}$$

Wie φ^* sind dabei auch μ und $g(\varphi^*)$ vierdimensionale Skalare. $g(\varphi^*)$ soll ausschließlich von φ^* abhängen. Für den leeren Raum geht (3) unmittelbar in die Wellengleichung

$$\Box \varphi^* = \varDelta \varphi^* - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi^*}{\partial t^2} = 0 \tag{4}$$

über; die Gravitationswirkungen pflanzen sich danach im leeren Raum mit der Lichtgeschwindigkeit c fort, wie es Forderung 1 in § 2 verlangt.

1) Vgl. „Relativitätsprinzip" § 24 und 27.

Nach der Maxwellschen Theorie hängt der Spannungstensor im elektrostatischen Feld im leeren Raum mit dem elektrostatischen Potential ψ durch die Beziehungen

$$p_{xx} = \frac{1}{2}\left(-\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2\right), \quad p_{yz} = -\frac{\partial \psi}{\partial y}\frac{\partial \psi}{\partial z} \quad \text{usw.} \tag{4a}$$

zusammen. Den Welttensor T^g der Gravitation setzen wir zum Gravitationspotential φ^* in den entsprechenden Zusammenhang[1]):

$$\left.\begin{aligned} T^g_{xx} &= \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial l}\right)^2\right), \\ T^g_{xy} &= \frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\frac{\partial \varphi^*}{\partial y}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Nur die Vorzeichen sind bei dieser Übertragung vertauscht. Aus der physikalischen Bedeutung seiner Komponenten entnehmen wir, daß im Gravitationsfeld die Energiedichte

$$\begin{aligned} W^g = -T^g_{ll} &= -\frac{1}{2}\left(-\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial l}\right)^2\right) = \\ &= \frac{1}{2}\left(\operatorname{grad}^2 \varphi^* + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\right)^2\right), \end{aligned} \tag{6}$$

die Stromdichte der Energieströmung

$$\mathfrak{S}_g = -\frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\operatorname{grad}\varphi^*, \quad \left(\text{nämlich } \mathfrak{S}_{gx} = -icT^g_{xl} = -ic\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\frac{\partial \varphi^*}{\partial l}\right), \tag{7}$$

und die Komponenten der Gravitationsspannungen

$$\left.\begin{aligned} p_{gxx} &= \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial t}\right)^2\right), \\ p_{gyz} &= \frac{\partial \varphi^*}{\partial y}\frac{\partial \varphi^*}{\partial z} \quad \text{usw.} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

sind. Die Energiedichte W ist notwendig positiv, wie es Forderung 2

---

1) Tensorkomponenten sind offenbar

$$A_{xx} = \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\right)^2, \quad A_{xy} = \frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\frac{\partial \varphi^*}{\partial y} \quad \text{usw.}$$

und

$$B_{xx} = B_{yy} = B_{zz} = B_{ll} = \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial l}\right)^2,$$
$$B_{xy} = B_{xz} = B_{xl} = B_{yz} = B_{yl} = B_{zl} = 0,$$

da $\frac{\partial \varphi^*}{\partial x}$ usw. die Komponenten eines Vierervektors, des $\Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi^*$, sind; es ist aber

$$T^g = A - \frac{1}{2}B.$$

in § 1 verlangt. Im statischen Gravitationsfeld $\left(\frac{\partial \varphi^*}{\partial t} = 0\right)$ herrscht längs einer Kraftlinie ein Druck, senkrecht dazu ein Zug, beide vom Betrage der Energiedichte $\frac{1}{2}\operatorname{grad}^2 \varphi^*$; der Vorzeichenwechsel bei der Übertragung der Gleichungen (4a) bewirkt diesen Gegensatz zum elektrostatischen Felde, in welchem bekanntlich längs der Kraftlinien ein Zug, senkrecht dazu ein Druck auftritt. Man sieht schon hieran, daß sich gravitierende Körper im Gegensatz zu gleichnamigen Elektrizitätsmengen anziehen.

Für die Viererkraft

$$F^g = -\varDelta iv\, T^g$$

(vgl. (2)) folgt aus (5) und (3):

$$F^g = -\Box\varphi^* \cdot \Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi^* = -g(\varphi^*)\mu\,\Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi^*. \tag{9}$$

Die räumlichen Komponenten von F^g ergeben die Kraftdichte (die auf die Volumeneinheit bezogene ponderomotorische Kraft)

$$\mathfrak{F}_g = -g(\varphi^*)\,\mu\operatorname{grad}\varphi^*, \tag{10}$$

die zeitliche Komponente F_l^g aber bestimmt die Leistung (die Arbeit in der Zeiteinheit) des Gravitationsfeldes zu

$$-icF_l^g = g(\varphi^*)\mu \cdot \frac{\partial \varphi^*}{\partial t}. \tag{11}$$

Herrscht in einem Bezugssystem K^0 ein statisches Gravitationsfeld, so geht Gl. (3) in die gewöhnliche Potentialgleichung

$$\varDelta\varphi = g(\varphi^*)\mu$$

über. Wenn wir annehmen, daß sich φ^* in hinreichend großem Abstand R von allen dem statischen Felde angehörenden Körpern bis auf Größen von der Ordnung $\frac{1}{R}$ einer Ortsfunktion φ_u^* nähert, für welche

$$\varDelta\varphi_u^* = 0$$

ist, so folgt

$$\varphi^* - \varphi_u^* = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{\varDelta\varphi^*}{r}\,\delta V^0,$$

oder

$$\varphi^* = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{g(\varphi^*)\mu}{r}\,\delta V^0 + \varphi_u^*. \tag{12}$$

φ_u^* ist dabei das Potential der Umgebung, d. h. aller derjenigen Körper, welche in dem Integral nicht berücksichtigt werden. Nennen wir

$$g(\varphi^*)\,\mu\,\delta V^0 = \delta M \tag{13}$$

die wägbare Masse der in δV^0 enthaltenen Materie, so entspricht die Gleichung

$$\varphi^* = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{\delta M}{r} + \varphi_u^* \qquad (13a)$$

durchaus der Newtonschen Potentialtheorie. Die Analogie setzt sich in dem Ausdruck für die Feldenergie fort. Ist φ_u^* im Bereiche des statischen Feldes konstant, so ist nämlich durch (6) die Energie

$$E = \frac{1}{2}\int \mathrm{grad}^2 \varphi^* dS = \frac{1}{2}\int \mathrm{grad}^2 (\varphi^* - \varphi_u^*)\, dS.$$

Da sich $\varphi^* - \varphi_u^*$ im Unendlichen wie $\frac{1}{R}$ dem Wert 0 nähert, läßt sich dafür schreiben

$$\left.\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2}\int (\varphi^* - \varphi_u^*)\, \Delta\varphi^*\, dS = -\frac{1}{2}\int (\varphi^* - \varphi_u^*)\, \delta M = \\ &= \frac{1}{8\pi}\int\int \frac{\delta M_1\, \delta M_2}{r_{12}}. \end{aligned}\right\} \qquad (13b)$$

Man kann durch Integration der Gleichung (9) ohne weiteres zeigen, daß die Kraft auf einen hinreichend kleinen Körper in dem Ruhsystem

$$\mathfrak{K}_g{}^0 = \int \mathfrak{F}_g{}^0\, \delta V^0 = -M\, \mathrm{grad}\, \varphi^*$$

ist, daß mithin (nach 13a) zwischen zwei ruhenden Massenpunkten von der wägbaren Masse M_1 und M_2 eine Anziehungskraft vom Betrage

$$K_g = \frac{1}{4\pi}\frac{M_1 M_2}{r_{12}^2} \qquad (14)$$

herrscht. Doch wäre der Schluß, daß somit das Newtonsche Attraktionsgesetz gemäß Forderung 3 in § 2 erfüllt ist, verfrüht. Es ist vorher noch zu überlegen, ob sich nicht beide Körper in ihren wägbaren Massen beeinflussen, ob mit anderen Worten nicht M_1 und M_2 selbst noch vom Abstand r_{12} abhängen.

Die nächste Aufgabe liegt nun in der Bestimmung der Funktion $g(\varphi^*)$ und in der Zurückführung der spezifischen Wägbarkeit μ auf den mechanischen Trägheitstensor T^m. Zu diesem Zweck betrachten wir, wie soeben, ein in einem bestimmten berechtigten Bezugssystem K^0 statisches Gravitationsfeld, welches von einer Reihe in K^0 ruhender vollständiger statischer oder stationärer Systeme erregt wird. Eins davon, welches von allen anderen Abstände haben soll, die gegen seine eigenen Abmessungen groß sind, heben wir hervor und bezeichnen seinen Anteil am Potential φ^* mit φ_i^*, während der Anteil der anderen, der Umgebung, wie wir sagen wollen, mit φ_u^* bezeichnet sein mag. Um einen Punkt in dem hervorgehobenen System schlagen wir eine Kugel vom gegen dessen Abmessungen großen Radius R, den wir aber noch so klein wählen, daß φ_u^* innerhalb der Kugel so gut wie un-

veränderlich ist. Genau genommen können wir erst den Inhalt dieser ganzen Kugel mit all seiner mechanischen, elektromagnetischen und Gravitations-Energie als ein vollständiges statisches (oder stationäres) System betrachten; denn es erfährt nach (10) wegen der Unveränderlichkeit von φ_u^* keine Kräfte von der Umgebung, und die Druckkräfte, welche sein Gravitationsfeld und sein vielleicht vorhandenes (statisches) elektromagnetisches Feld an der Kugelfläche hervorrufen, sind klein wie R^{-4}, kommen somit in keiner Weise in Betracht. Auf die materiellen Teile dieses Systems wirken noch die Druckkräfte des eigenen Gravitationsfeldes; nur insofern wir diese vernachlässigen (was hier natürlich unzulässig wäre), können wir schon diese Teile als ein vollständiges System der genannten Art bezeichnen.

Die träge Masse dieses ganzen vollständigen Systems ist nach bekannten Formeln der Relativitätstheorie

$$m = \frac{E^0}{c^2} = -\frac{1}{c^2}\int (T^m_{l^0 l^0} + T^e_{l^0 l^0} + T^g_{l^0 l^0})\, \delta V^0 = -\frac{1}{c^2}\int \Sigma T_{l^0 l^0}\, \delta V^0 \text{ [1]};$$

die Integration erstreckt sich über den Kugelinhalt. Da ferner für ein vollständiges statisches oder stationäres System

$$\int \Sigma \mathfrak{p}^0\, \delta V^0 = 0$$

ist[2], können wir auf der rechten Seite dieser Gleichung die drei Integrale

$$\int \Sigma T_{x^0 x^0}\, \delta V^0 = \int \Sigma \mathfrak{p}^0_{x^0 x^0}\, \delta V^0 = 0, \quad \int \Sigma T_{y^0 y^0}\, \delta V^0 = \int \Sigma \mathfrak{p}^0_{y^0 y^0}\, \delta V^0 = 0,$$
$$\int \Sigma T_{z^0 z^0}\, \delta V^0 = \int \Sigma \mathfrak{p}^0_{z^0 z^0}\, \delta V_0 = 0$$

addieren und erhalten, wenn wir mit

$$D = T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} + T_{ll} \tag{15}$$

die gegen die Lorentztransformation invariante Diagonalsumme des Tensors T bezeichnen,

$$m = -\frac{1}{c^2}\int \Sigma D\, \delta V^0.$$

Für den elektromagnetischen Trägheitstensor T^e ist diese Summe

$$D^e = 0 \tag{16}$$

nicht nur für den leeren Raum, sondern überhaupt, solange keine Elektrostriktion eintritt[3]; nach (5) ist

1) Das Zeichen Σ bedeutet hier Summation über die drei Tensoren T^m, T^e, T^g.

2) Vgl. § 33a des „Relativitätsprinzips".

3) Diese Beschränkung besteht nur nach der phänomenologischen Maxwellschen Theorie; nach der Lorentzschen Elektronentheorie gelten in der Materie genau dieselben elektromagnetischen Gesetze wie im leeren Raum.

$$D^g = - \Gamma\varrho\alpha\delta^2 \varphi_i^*, \tag{16a}$$

folglich, da in der Kugel nach unseren Voraussetzungen

$$\Gamma\varrho\alpha\delta^2 \varphi^* = \Gamma\varrho\alpha\delta^2 \varphi_i^* = \mathrm{grad}^2 \varphi^*$$

ist:

$$m = - \frac{1}{c^2} \int (D^m - \mathrm{grad}^2 \varphi_i^*)\, \delta V^0.$$

Ferner ist nach dem Gaußschen Satz

$$\int \mathrm{grad}^2 \varphi_i^* \,\delta V^0 = - \int \varphi_i^* \frac{\partial \varphi_i^*}{\partial n}\, d\sigma^0 - \int \varphi_i^* \Delta \varphi_i^* \,\delta V^0;$$

da nach unseren Voraussetzungen das Flächenintegral klein wie R^{-1} und innerhalb der Kugel

$$\Delta \varphi_i^* = \Box \varphi_i^* = g(\varphi^*)\mu$$

(vgl. (3)) ist, erhalten wir schließlich für die träge Masse des hervorgehobenen Systems:

$$\left. \begin{aligned} m &= - \frac{1}{c^2} \int (D^m + \varphi_i^* g(\varphi^*) \mu)\, \delta V^0 = \\ &= - \frac{1}{c^2} \int ((\varphi^* - \varphi_u^*) g(\varphi^*) \mu + D^m)\, \delta V^0. \end{aligned} \right\} \tag{16b}$$

Nun führen wir entsprechend der Forderung 4 in § 2 den Äquivalenzsatz (1) ein, und zwar mit der Bestimmung, daß der Proportionatitätsfaktor g aus der Funktion $g(\varphi^*)$ hervorgehen soll. Da nur der Anteil φ_u^* an φ^* im ganzen hervorgehobenen System einen konstanten Wert hat, muß dann $g = g(\varphi_u^*)$ sein. Die Vereinigung des Äquivalenzsatzes mit der letzten Gleichung ergibt in Rücksicht auf (13)

$$M = \int g(\varphi^*) \mu\, \delta V^0 = g(\varphi_u^*)\, m =$$

$$= - \frac{g(\varphi_u^*)}{c^2} \int ((\varphi^* - \varphi_u^*) g(\varphi^*) \mu + D^m)\, \delta V^0$$

oder

$$\int \delta V^0 \left[g(\varphi^*) \mu \left(\varphi^* - \varphi_u^* + \frac{c^2}{g(\varphi_u^*)} \right) + D^m \right] = 0.$$

Da diese Gleichung für alle Werte von φ_u^* identisch erfüllt sein soll, so muß

$$\frac{c^2}{g(\varphi_u^*)} - \varphi_u^* = G$$

eine von φ_u^* unabhängige Konstante sein [1]; d. h.

$$g(\varphi^*) = \frac{c^2}{\varphi^* + G}. \tag{17}$$

---

1) Nach (17) ist notwendig

$$\varphi_u^* + G > 0,$$

weil nach (1) $g > 0$ ist. Da nach (13a) für alle statischen oder doch an-

Dann vereinfacht sich die letzte Gleichung zu

$$\int \delta V^0 (c^2 \mu + D^m) = 0,$$

was für alle vollständigen stationären Systeme identisch befriedigend sein muß. Da nach Forderung 4 in § 2 μ nur von den Komponenten von T^m abhängen soll, folgt hieraus[1]):

---

nähernd statischen Felder das Eigenpotential φ^* der beteiligten Massen notwendig negativ ist, ist a fortiori

$$G > 0;$$

diese Konstante läßt sich somit nicht als Potential irgendwelcher, vielleicht sehr entfernter Massen auffassen.

1) Die Eindeutigkeit dieses Schlusses läßt sich folgendermaßen beweisen:

Angenommen, es wäre

$$\mu = -\frac{D_m}{c^2} + f,$$

so darf f nach Forderung 4 in § 2 nur von den Komponenten des Trägheitstensors T^m abhängen. Da diese Komponenten für jedes Bezugssystem durch die Komponenten für das Ruhsystem vollständig bestimmt sind, können wir auch sagen, f muß eine Funktion der letzteren sein; das vereinfacht die Überlegung, weil im Ruhsystem $T^m_{xl} = T^m_{yl} = T^m_{zl} = 0$ ist. Die Funktion f muß dann aber für jedes vollständige, statische System der Bedingung

$$\int f \delta V^0 = 0 \tag{α}$$

genügen. Wir können hier über den ganzen unendlichen Raum integriert denken, der außerhalb des materiellen Systems selbstverständlich $f = 0$ ist. Nun gehen wir durch Variation der 7 übrigbleibenden Tensorkomponenten zu einem zweiten vollständig statischen System über. Da auch in diesem (α) gelten soll, muß

$$\int \left(\frac{\partial f}{\partial T^m_{xx}} \delta T^m_{xx} + \frac{\partial f}{\partial T^m_{yy}} \delta T^m_{yy} + \cdots \frac{\partial f}{\partial T_{ll}} \delta T^m_{ll} \right) \delta V^0 = 0 \tag{β}$$

sein. Setzten wir für beide vollständige statische Systeme voraus, daß in ihnen nur mechanische Energie und elastische Spannungen aufträten, so beständen in beiden die drei Differentialgleichungen

$$\frac{\partial T^m_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T^m_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial T^m_{xz}}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T^m_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial T^m_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial T^m_{yz}}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial T^m_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial T^m_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial T^m_{zz}}{\partial z} = 0,$$

so daß die Variationen δT_{xx}, δT_{yy}, δT_{zz}, δT_{yz}, δT_{zx}, δT_{xy} nicht unabhängig wären. Diese Verknüpfungen fallen aber weg, wenn wir in beiden noch elektrostatische Felder zulassen. Darum schließt man aus (β) unmittelbar

$$\left.\begin{aligned}\mu = -\frac{1}{c^2} D^m = -\frac{1}{c^2}(T^m_{xx} + T^m_{yy} + T^m_{zz} + T^m_{ll}) = \\ = \frac{1}{c^2}[W^0_m - (p^0_{m\,xx} + p^0_{m\,yy} + p^0_{m\,zz})].\end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Die verallgemeinerte Poissonsche Differentialgleichung (3) geht damit über in:

$$(\varphi^* + G)\Box\varphi^* = -D^m. \quad (19)$$

Addiert man zur letzteren die Gleichungen (16) und (16a), so folgt durch Benutzung der Rechnungsregeln

$$\operatorname{Div}(\psi Y) = \psi \operatorname{Div} Y + (Y, \Gamma\varrho\alpha\delta\,\psi) \quad \text{und} \quad \Box(\psi^2) = 2\operatorname{Div}(\psi\,\Gamma\varrho\alpha\delta\,\psi) \quad (20)$$

für einen beliebigen Skalar ψ und einen beliebigen Vierervektor Y die wichtige Formel:

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{Div}((\varphi^* + G)\,\Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi^*) = \frac{1}{2}\Box((\varphi^* + G)^2) = -\Sigma D, \\ (\Sigma D = D^m + D^e + D^g).\end{aligned}\right\} \quad (21)$$

Die oben aufgeworfene Frage nach der Form der Funktion $g(\varphi^*)$ ist in (17) beantwortet, und (18) bestimmt die spezifische Wägbarkeit durch den mechanischen Trägheitstensor T^m, oder was dasselbe sagt, durch die mechanische Ruhenergie $W_m{}^0$ und die mechanischen (elastischen) Ruhspannungen $p_m{}^0$. Die Differentialgleichung (21), welche eine auf (17) und (18) beruhende Umformung der verallgemeinerten Poisson-Gleichung (3) ist, enthält bemerkenswerterweise im Gegensatz zur Formel (3), in der rechts nach (18) nur der mechanische Trägheitstensor T^m vorkommt, alle drei Trägheitstensoren T^m, T^e und T^g in gleichwertiger Weise, wie es Forderung 5 in § 2 verlangt. Auch der leere Raum, in welchem $T^m = 0$ ist, erscheint hier als gravitationserregend, sofern in ihm ein Gravitationsfeld liegt. Das steht natürlich nicht im Widerspruch mit den Gleichungen (3) oder (12), in denen das Gravitationsfeld allein aus den Körpern bestimmt wird. Die Beteiligung des elektromagnetischen Feldes an der Gravitationserregung ist allerdings nur scheinbar (wegen Gl. (16)). Tatsächlich ruft ein elektromagnetisches Feld keine Gravitationswirkungen hervor. Daß es auch keine energetischen Einwirkungen von einem Gravitationsfeld erfährt, liegt in Gl. (9) (oder in (10) und (11)) in Verbindung mit (18) ausgesprochen; aus diesen geht nämlich hervor:

$$\frac{\partial f}{\partial T_{xx}} = \frac{\partial f}{\partial T_{yy}} = \frac{\partial f}{\partial T_{zz}} = \frac{\partial f}{\partial T_{yz}} = \frac{\partial f}{\partial T_{zx}} = \frac{\partial f}{\partial T_{xy}} = \frac{\partial f}{\partial T_{ll}} = 0;$$

also ist f eine Konstante und nach (a) gleich Null.

$$F^g = -\frac{D^m}{\varphi^* + G} \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi^*, \tag{21a}$$

was wegen (16) der Gleichberechtigung der Tensoren T^e und T^m nicht widerspricht. Der Vierervektor F^g, welcher die Kraftwirkung und die Arbeitsleistung des Gravitationsfeldes mißt, tritt nur auf, wo ein mechanischer Trägheitstensor T^m, also ein Körper, vorhanden ist, und ist lediglich durch D^m bestimmt[1]).

In dem Fehlen von D^g auf der rechten Seite von (21a) könnte man vielleicht zuerst einen Verstoß gegen die in § 2 geforderte Gleichwertigkeit aller drei Trägheitstensoren sehen. Aber ihrer ganzen Bedeutung nach kann sich eine Viererkraft F nur auf die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Erscheinungsgebieten, F^g mithin nur auf die Energie- und Impulsübertragung aus dem Gravitationsfelde auf andersartige Vorgänge beziehen; man darf an dieser Stelle keine Gleichwertigkeit von T^g verlangen.

Da die Komponenten eines Trägheitstensors alle von der Dimension einer Energiedichte $[m l^{-1} t^{-2}]$ sind, hat nach (18), (21) und (13)

μ die Dimension $[m l^{-3}]$,

φ die Dimension $\left[m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{1}{2}} t^{-1}\right]$,

M die Dimension $\left[m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{3}{2}} t^{-1}\right]$.

Wir wollen zum Schluß noch eine neue Bezeichnung einführen: Wir nennen

$$\varphi^* + G = \varphi \tag{22}$$

das absolute Gravitationspotential. Nach (19) und (21) gelten dafür die Differentialgleichungen

$$\Box \varphi = -\frac{D^m}{\varphi} \tag{23}$$

oder

$$\mathrm{Div}(\varphi\, \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi) = \frac{1}{2} \Box (\varphi^2) = -\Sigma D \tag{24}$$

als Ersatz für (3) oder (21). Der Trägheitstensor des Gravitationsfeldes hat nach (5) die Komponenten

$$T^g_{xx} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial l}\right)^2\right], \quad T^g_{xy} = \frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial \varphi}{\partial y} \text{ usw.}, \tag{24a}$$

woraus für die Energiedichte und die Energieströmung folgt:

1) Gl. (21) und die Betrachtungen über die Gleichwertigkeit der drei Tensoren verdankt der Verfasser mündlichen Bemerkungen von Herrn Einstein.

$$W_g = \frac{1}{2}\left[\operatorname{grad}^2 \varphi + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^2\right], \quad \mathfrak{S}_g = -\frac{\partial \varphi}{\partial t} \operatorname{grad} \varphi. \tag{24b}$$

Die Viererkraft des Gravitationsfeldes ist nach (9)

$$F^g = \frac{D^m}{\varphi} \mathit{\Gamma\varrho\alpha\delta}\, \varphi = D^m \mathit{\Gamma\varrho\alpha\delta} (\log \varphi), \tag{25}$$

die ponderomotorische Kraftdichte danach oder nach (10)

$$\mathfrak{F}_g = \frac{D^m}{\varphi} \operatorname{grad} \varphi = D^m \operatorname{grad} (\log \varphi), \tag{26}$$

die Leistung des Gravitationsfeldes nach (11)

$$-icF_l^g = -\frac{D_m}{\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -D^m \frac{\partial (\log \varphi)}{\partial t}. \tag{27}$$

Der Äquivalenzsatz (1) erhält die Form (vgl. (16b) und (17))

$$M = \frac{c^2}{\varphi_u} m, \tag{28}$$

während sich nach (13) und (17) die Ruhdichte der wägbaren Masse, welche von der spezifischen Wägbarkeit μ noch zu unterscheiden ist, aus der Gleichung

$$\frac{\delta M}{\delta V^0} = -\frac{D^m}{\varphi} = \frac{W_m{}^0 - (\overset{0}{p}_{mxx} + \overset{0}{p}_{myy} + \overset{0}{p}_{mzz}}{\varphi} \tag{29}$$

bestimmt. Eine wägbare Masse gibt es danach für jedes Stück Materie, im Gegensatz zur trägen Masse, die sich, wie erwähnt, nur unter besonderen Bedingungen definieren läßt.

Überblicken wir diesen Abschnitt, so sehen wir, daß in der Tat von den in § 1 aufgestellten Forderungen die erste, zweite, vierte und fünfte erfüllt sind. Ob die Nordströmsche Theorie auch der dritten genügt, welche für statische Felder das Newtonsche Anziehungsgesetz fordert, mußten wir trotz Gl. (14) dahingestellt sein lassen, bis entschieden ist, ob die ponderable Masse nicht selbst noch vom Gravitationspotential abhängt. Der Äquivalenzsatz (28) und ebenso Gl. (29) legen eine solche Vermutung recht nahe; nach dem ersteren muß jedenfalls eine der beiden Massen, entweder die träge oder die wägbare, vom Potential mit bestimmt sein.

§ 3. Der Einfluß des Gravitationspotentials auf die Materie (4).

a) Sein Einfluß auf die träge und die wägbare Masse.

Um zu untersuchen, wie die wägbare und die träge Masse vom Potential abhängt, müssen wir zunächst dieselbe Frage für die Dichte W_m der Ruhenergie behandeln. Die Relativitätstheorie lehrt, daß die Ruhenergie sich verändert, wenn eine Viererkraft F nicht im vier-

dimensionalen Sinne auf der Vierergeschwindigkeit des Körpers senkrecht steht; das skalare Produkt $-c(YF)$ gibt unmittelbar diesen Energiezuwachs für die Volumen- und Zeiteinheit an. Das Produkt (YF^g) berechnen wir am besten nach Gl. (25), indem wir bedenken, daß für einen beliebigen Skalar ψ wegen

$$Y_x = \frac{1}{c}\frac{dx}{d\tau} \quad \text{usw.}$$

die Regel

$$(Y, \Gamma\varrho\alpha\delta\,\psi) = \frac{1}{c}\frac{d\psi}{d\tau}$$

gilt (τ ist die Eigenzeit); nämlich:

$$\frac{dW^0}{d\tau} = -c(YF)^g = -D^m\frac{d(\log\varphi)}{d\tau} =$$
$$= [W_m{}^0 - (\mathfrak{p}^0_{mxx} + \mathfrak{p}^0_{myy} + \mathfrak{p}^0_{mzz})]\frac{d(\log\varphi)}{d\tau}.$$

Ein Körperelement vom unendlich kleinen Volumen V^0 erfährt daher, wenn wir es bei konstantem V^0 auf ein höheres Potential bringen, den Energiezuwachs

$$dE_m{}^0 = V^0\{W_m{}^0 - (\mathfrak{p}^0_{mxx} + \mathfrak{p}^0_{myy} + \mathfrak{p}^0_{mzz})\}\,d(\log\varphi). \tag{30}$$

Gleichzeitig mit der Hebung auf ein anderes Potential wollen wir aber — aus später zu erörternden Gründen — eine allseitig gleiche Zusammenziehung, also eine reine Volumenverminderung unter Wahrung der Form, eintreten lassen. Zu der in (30) berechneten Energiezunahme tritt dann noch eine andere infolge der gegen die Spannungen geleisteten äußeren Arbeit; sie beträgt nach einer in der Elastizitätstheorie bekannten Formel

$$dE_m{}^0 = -\frac{1}{3}(\mathfrak{p}^0_{mxx} + \mathfrak{p}^0_{myy} + \mathfrak{p}^0_{mzz})\,dV^0. \tag{31}$$

Im ganzen finden wir also durch Addition der in (30) und (31) angegebenen Beträge:

$$\left.\begin{aligned} dE_m{}^0 &= V^0\{W_m{}^0 - (\mathfrak{p}^0_{mxx} + \mathfrak{p}^0_{myy} + \mathfrak{p}^0_{mzz})\}\,d(\log\varphi) - \\ &- \frac{1}{3}(\mathfrak{p}^0_{mxx} + \mathfrak{p}^0_{myy} + \mathfrak{p}^0_{mzz})\,dV^0 = E_m{}^0 d(\log\varphi) - \\ &- (\mathfrak{p}^0_{mxx} + \mathfrak{p}^0_{myy} + \mathfrak{p}^0_{mzz})\left(d(\log\varphi) + \frac{1}{3}\,d(\log V^0)\right)V^0. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Wir fordern nun — wieder unter Berufung auf eine nachträgliche Rechtfertigung —, daß sich die Energieänderung allein durch die Änderung des Potentials ausdrücken läßt. Nach (32) ist dazu notwendig, daß

$$d(\log \varphi) + \frac{1}{3} d(\log V^0) = 0 \quad \text{oder} \quad V^0 \varphi^3 = \text{const}, \tag{33}$$

woraus wir wegen der angenommenen gleichmäßigen Zusammenziehung nach allen Richtungen für irgendeine lineare Abmessung s^0 (gemessen im Ruhsystem K^0) folgt:

$$s^0 \varphi = \text{const}. \tag{34}$$

(32) vereinfacht sich dann zu

$$d(\log E_m{}^0) = d(\log \varphi) \quad \text{oder} \quad \frac{E_m{}^0}{\varphi} = \text{const}. \tag{35}$$

Aus (33) und (35) folgt weiter, da $W_m{}^0 = E_m{}^0 : V^0$ ist:

$$\frac{W_m{}^0}{\varphi^4} = \text{const}. \tag{36}$$

An dieser Änderung der mechanischen Energie müssen alle Energiearten gleichmäßig teilnehmen; denn sie können sich in ihren Beziehungen zu den Gravitationserscheinungen ebensowenig voneinander unterscheiden, wie mechanische und elektromagnetische Energie. Infolgedessen müssen die Formeln (35) und (36) auch für die elastische Energie gelten. Nun denken wir uns zwei ganz gleiche Körper, unterschieden lediglich durch das Gravitationspotential, auf dem sie sich befinden. Beide sind zunächst im Zustand des elastischen Gleichgewichts und werden sodann in entsprechender Weise deformiert. Ist $\boldsymbol{t}$ der Tensor der elastischen Spannung, so hat die auf ein Oberflächenelement wirkende Kraft $\mathfrak{t}_n\, d\sigma$ die Komponenten

$$\mathfrak{t}_{nx}\, d\sigma = (\boldsymbol{t}_{xx} \cos(nx) + \boldsymbol{t}_{xy} \cos(ny) + \boldsymbol{t}_{xz} \cos(nz))\, d\sigma \quad \text{usw.}; \tag{37}$$

deren Arbeit in der Zeiteinheit ist

$$\int (\mathfrak{q}\, \mathfrak{t}_n)\, d\sigma,$$

(die Integration ist über die gesamte Fläche des Körpers zu erstrecken) und die gesamte Arbeit bis zur Erreichung des deformierten Endzustandes, also dessen elastische Energie ist

$$\int dt \int (\mathfrak{q}\, \mathfrak{t}_n)\, d\sigma,$$

wobei über die Zeitdauer dieser Veränderung zu integrieren ist. Nun ist aber $\mathfrak{q}\, dt\, d\sigma$ ein Volumenelement, das nach (33) zu φ^{-3} proportional ist. Aus (35) folgt somit, daß $\frac{\mathfrak{t}_n}{\varphi^4} = \text{const}$ ist; dasselbe muß nach (37) aber für alle Komponenten von $\boldsymbol{t}$ gelten. Im Ruhsystem ist der Tensor $\boldsymbol{t}$ mit $\boldsymbol{p}_m{}^0$ identisch; also

$$\frac{\boldsymbol{p}_m{}^0}{\varphi^4} = \text{const}. \tag{38}$$

Durch die Ruhdichte $W_m{}^0$ und den Tensor der Ruhspannungen $\boldsymbol{p}_m{}^0$

ist aber der mechanische Trägheitstensor T^m vollständig bestimmt; somit können wir (36) und (38) zusammenfassen in:

$$\frac{T^m}{\varphi^4} = \text{const.} \tag{39}$$

Eine Folgerung aus ihr ist, daß auch die Energiedichte W^m des Körpers für ein anderes Bezugssystem als K^0, desgleichen die zugehörigen relativen Spannungen und der mechanische Impuls zu φ^4 proportional sind.

Aus Gleichung (38) ziehen wir den Schluß, daß, wenn wir einen für sich allein im Gleichgewicht befindlichen Körper auf ein anderes Potentialniveau bringen, und zwar unter der in (34) ausgesprochenen Nebenbedingung, daß sich dann alle Spannungen in ihm um denselben Faktor verändern, daß das Gleichgewicht somit nicht gestört wird. Stellen wir nun umgekehrt die Forderung, daß der Körper, ausgehend von einem Gleichgewichtszustand beim Potential φ_1 in einen ebensolchen Zustand beim Potential φ_2 gebracht wird, so sehen wir zunächst, daß mangels jeder ausgezeichneten Richtung wohl eine gleichmäßige Volumen-, nicht aber eine Formänderung eintreten kann. Gibt es nun — und diese Annahme wird kaum ein Bedenken erregen — beim Potential φ_2 nur eine Gestalt, bei der er bei vorgeschriebener Energie im Gleichgewicht ist, so werden wir hier notwendig zu den Gleichungen (33) und (34) zurückgeführt; denn diese geben, wie gezeigt, jedenfalls eine Gleichgewichtsgestalt an. Darin liegt die Rechtfertigung für die oben eingeführten Annahmen.

Verbinden wir Gl. (29):

$$\delta M = -\frac{D^m}{\varphi} \delta V^0$$

mit (33) und (39), so sehen wir unmittelbar: Die wägbare Masse M ist vom Gravitationspotential unabhängig; Gleichung (14) enthält somit das Newtonsche Gesetz. Damit ist auch die dritte Forderung von § 1 erfüllt. Für die träge Masse und die Ruhenergie eines vollständigen statischen oder stationären Systems aber gilt nach (28)

$$\frac{m}{\varphi_u} = \text{const}, \quad \frac{E_m{}^0}{\varphi_u} = \text{const.} \tag{40}$$

Die träge Masse eines Körpers ist zum absoluten Potential, welches alle anderen Körper an seinem Ort hervorrufen, proportional. Sie nimmt also in der Nordströmschen Theorie bei der Annäherung anderer Körper ab, da hierbei (vgl. (13a)) φ_u kleiner wird. (Nach der Einsteinschen Gravitationstheorie nimmt sie im Gegensatz dazu bei dieser Annäherung zu.) Der Grund für diese Ab-

nahme folgt nach dem Energieprinzip aus der Tatsache, daß die Energie eines statischen Gravitationsfeldes ganz wie die eines elektrostatischen Feldes bei Annäherung aller Körper aneinander (vgl. (13b)) zunimmt, obwohl dabei mechanische Arbeit abgegeben wird. Diese Arbeit und die ihr, wie man leicht berechnen kann, gleiche Zunahme der Feldenergie stammen beide aus der mechanischen Energie der am Felde beteiligten Körper, welche dementsprechend abnehmen muß, in Übereinstimmung mit (40)[1]). Es liegen hier ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie beim magnetischen Feld stationärer elektrischer Ströme. Leistet dieses Feld Arbeit, so wächst bekanntlich seine Energie um den gleichen Betrag; beide Energiemengen stammen aus den Stromquellen (20).

Auffallen muß zunächst, daß in (40) im Gegensatz zu den Gleichungen (33) bis (39) nicht das ganze absolute Potential φ, sondern nur das absolute Potential φ_u der Umgebung auftritt. Dennoch besteht kein Widerspruch. Bringen wir nämlich ein vollständiges statisches oder stationäres System — in welchem, sofern diese Kennzeichnung zutrifft, φ_u konstant sein muß — auf ein anderes Potentialniveau φ_u, so wird sich sein eigenes Potential

---

1) Rechnerisch liegt dieser Fall so:

Zwei Massenpunkte m_1 und m_2 nähern wir aus unendlicher Entfernung bis zum Abstand r_{12}. Dabei wird nach (14) Arbeit abgegeben vom Betrage

$$\frac{M_1 M_2}{4\pi r_{12}},$$

und die Feldenergie wächst nach (13b) um den gleichen Betrag

$$\frac{M_1 M_2}{4\pi r_{12}}.$$

Der Energiebetrag

$$\frac{M_1 M_2}{2\pi r_{12}}$$

muß also von den mechanischen Energien $c^2 m_1$ und $c^2 m_2$ aufgebracht werden. Ist $m_1{}^0$ der Anfangswert der Masse m_1, so ist nun das Energieprinzip erfüllt, wenn (vgl. (28))

$$c^2 m_1 = c^2 m_1{}^0 - \frac{M_1 M_2}{4\pi r_{12}} = c^2 m_1{}^0 \left(1 - \frac{M_2}{4\pi r_{12}\varphi_u}\right),$$

$$c^2 m_2 = c^2 m_2{}^0 - \frac{M_1 M_2}{4\pi r_{12}} = c^2 m_2{}^0 \left(1 - \frac{M_1}{4\pi r_{12}\varphi_u}\right),$$

wo φ_u das gemeinsame Potential ist, auf dem sie sich anfangs befinden. Diese Gleichungen stimmen aber mit (40) überein, da sie sich schreiben lassen:

$$\frac{m_1}{\varphi_u - \frac{M_2}{4\pi r_{12}}} = \frac{m_1{}^0}{\varphi_u}, \quad \frac{m_2}{\varphi_u - \frac{M_1}{4\pi r_{12}}} = \frac{m_2{}^2}{\varphi_u}.$$

$$\varphi_i^* = -\frac{1}{4\pi}\int\frac{\delta M}{r}$$

(vgl. (13)) in einem bestimmten materiellen Punkte des Systems wegen der Unveränderlichkeit von δM umgekehrt verändern, wie die Abstände r des betrachteten materiellen Punktes von den anderen Teilen des Systems. Nach (34) ist somit φ_i^* proportional zu φ; und dasselbe gilt dann von

$$\varphi_u = \varphi_u^* + G = \varphi^* + G - \varphi_i^*.$$

Für (33), (34), (35) und (39) dürften wir auch schreiben:

$$\Gamma^0 \varphi_u^3 = \text{const}\,, \quad s^0 \varphi_u = \text{const}\,, \quad \frac{E_m^0}{\varphi_u} = \text{const}\,, \quad \frac{T^m}{\varphi_u} = \text{const}, \qquad (41)$$

wodurch der scheinbare Gegensatz gegen (40) beseitigt ist.

Die Gleichungen (33), (34), (35), (36), (38) und (39) gelten ihrer Ableitung und ihrer ganzen Natur nach für beliebige Körper; die Gleichungen (40) und (41) hingegen nur für ein vollständiges statisches oder stationäres System, da es für ein anderes im allgemeinen keine träge Masse gibt und in einem anderen φ_u keinen konstanten Wert zu haben braucht.

Die übliche Form des Newtonschen Gesetzes lautet:

$$K_g = C\frac{m_1\, m_2}{r_{12}^{\;2}} \quad (C = 6{,}675\cdot 10^{-8}\,\mathrm{g}^{-1}\mathrm{cm}^3\mathrm{sec}^{-2})\ ^{1)};$$

soll dies mit (14) übereinstimmen, so muß nach (22) und (28)

$$\frac{1}{4\pi} M_1 M_2 = \frac{c^4 m_1 m_2}{4\pi \varphi_{u_1} \varphi_{u_2}} = C m_1 m_2$$

sein. Häufig, z. B. wenn beide Massen innerhalb unseres Planetensystems liegen, werden sich die absoluten Potentiale φ_{u_1} und φ_{u_2} nur sehr wenig unterscheiden; dann folgt aus der letzten Gleichung

$$\left.\begin{aligned} &\frac{c^2}{\varphi_u} = \frac{c^2}{\varphi_u^* + G} = 2\sqrt{\pi C} = 9{,}159\cdot 10^{-4}\,\mathrm{g}^{-\frac{1}{2}}\mathrm{cm}^{-\frac{3}{2}}\mathrm{sec}^{-1},\\ &\varphi_u = 9{,}827\cdot 10^{23}\,\mathrm{g}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{cm}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{sec}^{-1}. \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

Eine bestimmte Zahlenangabe über die Konstante G wäre nur möglich, wenn man alle in der Welt vorhandenen, zur Umgebung zählenden Körper kennen und ihr Potential φ^* bestimmen könnte, was wohl theoretisch ausgeschlossen ist. Wir bedürfen aber keiner solchen Angabe. Für Gebiete in der Nähe unseres Planetensystems ist das absolute Potential durch die letzte Gleichung bestimmt, Veränderungen des absoluten Potentials durch die der Astronomie bekannten Körper

1) Enzykl. d. math. Wiss., Bd. V, Art. 2 (J. Zenneck, Gravitation), Nr. 9.

lassen die Differentialgleichungen unserer Theorie berechnen, also kennen wir im Prinzip das absolute Potential φ überall. Das Potential φ^* aber bleibt ebenso wie die Konstante G unbestimmt.

Das Eigenpotential φ_i^* der Erde (berechnet nach (12), (17), (18) und (42)) ist an ihrer Oberfläche gleich $-6{,}90 \cdot 10^{14}$, das der Sonne an ihrer Oberfläche $-2{,}1 \cdot 10^{18}\ g^{\frac{1}{2}} cm^{\frac{1}{2}} sec^{-1}$. Man sieht, wie wenig diese Potentiale neben dem durch (42) angegebenen φ_u ausmachen[1].

Ein Kubikzentimeter Gußeisen hat bei 0^0 C und dem Druck Null eine träge Masse m von etwa 7,2 g, also nach (28) und (42) eine wägbare Masse M von $6{,}6 \cdot 10^{-3}\ g^{\frac{1}{2}} cm^{\frac{2}{3}} sec^{-1}$. Als größte technisch zulässige Zugspannung wird für Gußeisen $^1/_4$ Tonne auf den Quadratzentimeter, d. h. $2{,}45 \cdot 10^8\ g\,cm^{-1} sec^{-2}$ angegeben; sie vergrößert nach (28) und (42) M um

$$\Delta M = 2{,}52 \cdot 10^{-16}\ g^{\frac{1}{2}} cm^{\frac{2}{3}} sec^{-1},$$

und die relative Massenänderung beträgt

$$\frac{\delta M}{M} = 3{,}8 \cdot 10^{-14}.$$

Der Nachweis dieser Änderung durch den Versuch liegt weit außerhalb des Möglichen.

b) Mittelbarer Einfluß des Gravitationspotentials auf die Energie gewisser elektromagnetischer Felder.

Die Gleichungen (40) und (41) gelten ihrer ganzen Ableitung nach nur für Energiearten, welche in der Materie selbst ihren Sitz haben. Die Energie eines elektromagnetischen Feldes kann unmittelbar schon wegen der Form der Gl. (21) und (25) nicht durch die Gravitation beeinflußt werden, wie wir ja in § 2 ausführlich dargelegt haben. Andererseits lehrt die Relativitätstheorie, daß wir in manchen Fällen die elektromagnetische Energie ohne weiteres als mechanische Energie behandeln können; nämlich immer dann, wenn sie im Ruhsystem K^0 keine Strömung zeigt. Diese Bedingung ist erfüllt bei allen elektrostatischen oder magnetostatischen Feldern — selbst deren Vereinigung ist noch

1) Dabei sind gesetzt für die Dichte der Erde 5,56, die Dichte der Sonne $\frac{1}{4} \cdot 5{,}56 = 1{,}35\ g\,cm^{-3}$, Radius der Erde $6{,}378 \cdot 10^8$ cm, Radius der Sonne $6{,}96 \cdot 10^{10}$ cm.

zulässig — und, wenigstens für den zeitlichen Mittelwert der Energie, bei der Hohlraumstrahlung.

Um für ein elektrostatisches Feld Gl. (40) zu beweisen, gehen wir von dem Satz der Erhaltung der Elektrizitätsmengen aus. Da $\int \mathfrak{E}_n \, d\sigma$ ($\mathfrak{E}$ bedeutet die elektrische Feldstärke), erstreckt über eine geschlossene materielle Fläche, die eingeschlossene Elektrizitätsmenge angibt, so muß sich $\mathfrak{E}$ beim Übergang von einem Gravitationspotential zum anderen umgekehrt wie eine materielle Fläche, d. h. nach (41) wie $\varphi_u{}^2$ verändern. Die Energiedichte $\frac{1}{2}\mathfrak{E}^2$ und die Komponenten des elektrischen Spannungstensors, welche ebenfalls quadratische Funktionen der Komponenten von $\mathfrak{E}$ sind, werden somit zu $\varphi_u{}^4$ proportional; dies läßt sich in die Formel

$$\frac{T^e}{\varphi_u{}^4} = \text{const}$$

für den elektrischen Trägheitstensor T^e zusammenfassen. Da ferner bei einer gleichmäßigen Zusammenziehung aller am Felde beteiligten Körper das gesamte Kraftlinienbild sich in demselben Verhältnis zusammenzieht, können wir, auch wenn das Feld keine bestimmten Grenzen hat, sagen, es nimmt an der durch (41) bestimmten Zusammenziehung teil. Infolgedessen können wir, entsprechend der dritten Gleichungen (41), für die gesamte Energie E^e des Feldes

$$\frac{E^e}{\varphi_u} = \text{const}$$

setzen.

Wegen der völligen Analogie zwischen elektrostatischen und magnetostatischen Feldern werden wir diese Gleichungen auch auf die letzteren anwenden. Ist das Feld gleichzeitig elektrostatisch und magnetostatisch, so setzen sich die Komponenten des Tensors T^e additiv aus gewissen elektrischen und magnetischen Summanden zusammen, so daß sie zu $\varphi_u{}^4$ proportional bleiben. Nur für die Komponenten T^e_{xl}, T^e_{yl}, T^e_{zl} gibt es keine additive Zusammensetzung, sie sind vielmehr zum Vektorprodukt $[\mathfrak{E}G]$ proportional. Dies Produkt verhält sich aber wie $\mathfrak{E}^2$, ist also auch zu $\varphi_u{}^4$ proportional.

Enthält das betrachtete materielle System einen mit Wärmestrahlung erfüllten Hohlraum, so wird diese bei einer Zusammenziehung des Körpers gemäß (41) komprimiert. Nach (31) nimmt infolgedessen seine Strahlungsenergie zu um

$$dE_e{}^0 = - p\, dV^0,$$

wobei p, der Strahlungsdruck, gleich

$$\frac{1}{3} W^0 = \frac{1}{3} \frac{E^0}{V^0}$$

zu setzen ist. Infolgedessen ist

$$d \log E^0 + \frac{1}{3} d \log V^0 = 0, \qquad E_e^0 V_0^{0\frac{1}{3}} = \text{const},$$

oder nach (41)

$$\frac{E_e^0}{\varphi_u} = \text{const}, \qquad \frac{W^0}{\varphi_u^4} = \text{const}, \qquad \frac{p}{\varphi_u^4} = \text{const}, \tag{42a}$$

was alles mit den für mechanische Größen geltenden Gleichungen (41) übereinstimmt.

Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist Energie und Entropie der Strahlung mit dem Ruhvolumen V^0 und der Ruhtemperatur T^0 verknüpft durch die Gleichungen

$$E^0 = a V^0 T^{0\,4}, \quad S = \frac{4}{3} a V^0 T^{0\,3}; \tag{43}$$

aus beiden folgt $\qquad S = \frac{4}{3} a^{\frac{1}{4}} E^{0\frac{3}{4}} V^{0\frac{1}{4}}.$

Nach (42a) ändert sich die Entropie S der Strahlung nicht bei der Hebung auf ein anderes Potential.

Der obige Beweis für das statische elektrische Feld läßt sich, da die wägbaren Massen wie die Elektrizitätsmengen beim Übergang zu einem anderen Gravitationspotential unverändert bleiben, ohne sachliche Änderung auf das statische Gravitationsfeld übertragen. Bringen wir also ein vollständiges statisches oder stationäres System mit seinem Gravitationsfeld und gegebenenfalls mit seinem elektromagnetischen Feld sowie der in ihm enthaltenen Hohlraumstrahlung auf ein anderes, aber ebenfalls innerhalb des Systems konstantes absolutes Gravitationspotential φ_u', so gilt die Gleichung (40)

$$s^0 \varphi_u = \text{const}$$

nicht nur für die Abmessungen seiner materiellen Teile, sondern auch für die Abmessungen dieser Felder, und die Gleichungen

$$\frac{E^0}{\varphi_u} = \text{const}, \qquad \frac{W^0}{\varphi_u^4} = \text{const}, \qquad \frac{T}{\varphi_u^4} = \text{const}$$

gelten für alle in ihm vorhandenen Energiearten. Auf diese Weise wird es verständlich, daß die Gleichung

$$\frac{m}{\varphi_u} = \text{const}$$

für alle derartigen Systeme gilt[1]).

1) Vgl. § 5d und e.

c) Thermodynamische Folgerungen.

Die Hebung eines beliebigen Körpers von einem Potential φ_u auf ein höheres ist ein im thermodynamischen Sinne umkehrbarer Vorgang, da er sowohl in der einen wie in der anderen Richtung, sonst aber in derselben Weise verlaufen kann. Die Energievermehrung, welche er nach (35) erleidet, geht auf Kosten von äußerer Arbeit, die vermöge der auf seine Oberfläche wirkenden Kräfte geleistet wird und die in (31) berechnet ist, und auf Kosten der Gravitationsenergie (vgl. (30)). Letztere läßt sich vollständig in mechanische Energie verwandeln und kann aus ihr entstehen — jeder im Gravitationsfeld bewegte Körper liefert ein Beispiel dafür. Thermodynamisch rechnet auch diese Energiezufuhr also als äußere Arbeit. Wärme wird bei der Hebung nicht zugeführt. Somit bleibt bei der Hebung die Entropie konstant, wie wir es ja auch schon bei der Hohlraumstrahlung gesehen haben. Auch rein statistisch betrachtet wäre nicht zu sehen, wie sich die Entropie dabei verändern sollte.

Nun betrachten wir zwei gleiche und im gleichen Bezugssystem ruhende Körper auf verschiedenem Potentialniveau $\varphi_u^{(1)}$ und $\varphi_u^{(2)}$; ihre Volumina und ihre Energien sollen in den Verhältnissen zueinander stehen, welche durch die Gleichungen (33) und (35) bestimmt sind. Ihre Entropien sind dann gleich. Nun führen wir beiden bei konstantem Volumen unendlich kleine Wärmemengen zu, die sich wie die entsprechenden Potentiale $\varphi_u^{(1)}$ und $\varphi_u^{(2)}$ verhalten; dasselbe gilt dann auch von den Energievermehrungen dE_1 und dE_2, da diese den Wärmemengen gleich sind, und daher von den Energien beider Körper nach Beendigung dieses Vorganges. Infolgedessen sind auch am Schluß ihre Entropien einander gleich, sie haben also den gleichen Energiezuwachs dS erlitten; deswegen gilt die Proportion

$$\frac{dS}{dE_1^0} : \frac{dS}{dE_2^0} = \varphi_u^{(2)} : \varphi_u^{(1)}$$

oder

$$\left(\left(\frac{\partial S}{\partial E^0}\right)_V\right)_1 : \left(\left(\frac{\partial S}{\partial E^0}\right)_V\right)_2 = \varphi_u^{(2)} : \varphi_u^{(1)}.$$

Nach einer bekannten Formel der Thermodynamik ist aber

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E^0}\right)_V = \frac{1}{T^0},$$

wo T^0 die absolute Ruhtemperatur bedeutet; mithin:

$$T^{0(2)} : T^{0(1)} = \varphi_u^{(2)} : \varphi_u^{(1)}.$$

Bei der Hebung eines Körpers unter der Nebenbedingung (34)

ändert sich seine Temperatur proportional zum absoluten Potential:

$$\frac{T^0}{\varphi_u} = \text{const.} \tag{44}$$

Für die Hohlraumstrahlung bestätigt man dies leicht nach (33) an (43).

§ 4. Die Relativität des Gravitationspotentials (4).

Alle Betrachtungen von § 3 bezogen sich auf Gleichgewichtszustände. Im Gegensatz dazu wollen wir hier auch den zeitlichen Ablauf von Veränderungen betrachten.

a) Der Gang der Lichtuhr.

Die „Lichtuhr“ besteht aus einem geraden Stabe von der Ruhlänge s^0, welcher an beiden Enden einen zu ihm senkrechten Spiegel trägt; zwischen diesen Spiegeln läuft ein Lichtsignal dauernd hin und her. Zwischen dem Eintreffen des Signals beim einen und beim anderen vergeht, bezogen auf das Ruhsystem K^0 des Stabes, die Zeit

$$\frac{1}{2}\Theta = \frac{s^0}{c}.$$

Bringen wir diese Uhr nun auf ein anderes Gravitationspotential, so ändert sich s^0 gemäß Gl. (34) und deshalb auch die Periode Θ; doch bleibt

$$\Theta \varphi_u = \text{const.}$$

Eine Verringerung des Gravitationspotentials, wie sie bei der Annäherung an einen großen Körper stattfindet, verlangsamt so den Gang der Uhr; sie geht, verglichen mit ihrem früheren Gang bei höherem Potential, nach. Wir wollen zeigen, daß jede andere Uhr genau denselben Einfluß erleidet; da wir aber im Prinzip jeden Naturvorgang als Uhr benutzen können, müssen wir dazu beweisen, daß schlechthin alle Vorgänge in ihrem Ablauf in gleichem Maße durch das Gravitationspotential beeinflußt werden.

b) Die Voraussetzungen.

Wir vergleichen im folgenden zwei voneinander gänzlich unabhängige, räumlich beliebig weit getrennte physikalische Systeme von völlig beliebiger Beschaffenheit; beide liegen vollständig in Räumen, in denen das Potential φ_u der Umgebung konstant ist. Sie unterscheiden sich aber im Wert dieses Potentials ($\varphi_u^{(1)}$ und $\varphi_u^{(2)}$). Beide Systeme sind einander ähnlich; darunter verstehen wir einmal geometrische Ähn-

lichkeit, noch mit der besonderen Festsetzung, daß alle einander entsprechenden Strecken, bezogen auf ein beliebiges berechtigtes Bezugssystem K, im Verhältnis

$$\frac{s^{(1)}}{s^{(2)}} = \frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}} \tag{45}$$

stehen sollen. Damit dies für alle Bezugssysteme gleichzeitig gelten kann, müssen nach der Lorentztransformation auch entsprechende Zeiten im gleichen Verhältnis

$$\frac{t^{(1)}}{t^{(2)}} = \frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}} \tag{46}$$

zueinander stehen. Unmittelbar daraus folgt, daß alle Geschwindigkeiten in ihnen übereinstimmen, gleichgültig, ob man dabei an die Geschwindigkeiten im dreidimensionalen Sinn oder an die Vierergeschwindigkeiten Y denkt. Messen wir in beiden Systemen mit verschiedenen Längenmaßen, deren Verhältnis durch (45) gegeben ist, und ebenso mit verschiedenen, in ihrem Verhältnis durch (46) bestimmten Zeitmaßen, so werden entsprechende Längen und Zeiten überhaupt als gleich erscheinen. Wir wollen im folgenden für das System 1 die normalen Zentimeter- und Sekundenmaße, für das System 2 aber gemäß den Gl. (45) und (46) reduzierte Maße benutzen. Führen wir dies Verfahren der reduzierten Messung auch bei der Bildung räumlicher und zeitlicher Differentialquotienten durch, so ist:

$$\frac{\partial}{\partial x^{(1)}} = \frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}} \frac{\partial}{\partial x^{(1)}} \quad \text{usw.,} \quad \frac{\partial}{\partial t^{(1)}} = \frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}} \frac{\partial}{\partial t^{(2)}} . \tag{47}$$

Ferner sollen die Komponenten aller Welttensoren im Verhältnis

$$\frac{T_{hj}^{(1)}}{T_{hj}^{(2)}} = \left(\frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}}\right)^4, \quad h, j = x, y, z, l, \tag{48}$$

die Komponenten der elektromagnetischen Feld- und Verschiebungsvektoren im Verhältnis

$$\frac{\mathfrak{M}_{hj}^{(1)}}{\mathfrak{M}_{hj}^{(2)}} = \frac{\mathfrak{B}_{hj}^{(1)}}{\mathfrak{B}_{hj}^{(2)}} = \left(\frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}}\right)^2, \tag{49}$$

die des elektrischen Viererstroms im Verhältnis

$$\frac{P_j^{(1)}}{P_j^{(2)}} = \left(\frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}}\right), \tag{49a}$$

und die Gravitationseigenpotentiale im Verhältnis

$$\frac{\varphi_i^{*(1)}}{\varphi_i^{*(2)}} = \frac{\varphi_u^{*(1)}}{\varphi_u^{*(2)}} \tag{50}$$

stehen. Die Dielektrizitätskonstanten und die magnetischen Permeabilitäten sollen übereinstimmen, dagegen die elektrischen Leitfähigkeiten im Verhältnis

$$\frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(2)}} = \frac{\varphi_u^{(1)}}{\varphi_u^{(2)}} \tag{51}$$

zueinander sein. Selbstverständlich sind hier jedesmal Größen miteinander verglichen, welche sich auf nach (45) und (46) entsprechende, d. h. bei reduzierter Messung gleiche Raum-Zeit-Punkte (Weltpunkte) beziehen.

Die Annahmen (48) und (49) stimmen miteinander überein, da der elektromagnetische Welttensor T^e eine quadratische Funktion des Feld- und des Verschiebungsvektors ist; dasselbe gilt von (48) und (50), da der Gravitationstensor nach (5) eine quadratische Funktion der Komponenten des $\Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi$ ist, und da nach (47) gilt:

$$\frac{(\Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi_i)^{(1)}}{(\Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi_i)^{(2)}} = \left(\frac{\varphi_u'^{(1)}}{\varphi_u'^{(2)}}\right)^2.$$

In (49) drückt sich u. a. nach (45) aus, daß die elektrischen Ladungen entsprechender Raumgebiete $\varrho V = -iP_l V$ übereinstimmen. Der Vergleich mit § 3 zeigt, daß, falls beide Systeme im Gleichgewicht sind, wir sie durch Überführung auf ein gemeinsames Potential φ_u zur vollständigen Übereinstimmung bringen können.

c) Der Beweis.

Unsere Behauptung lautet: Steht das erste System in seinem zeitlichen Ablauf mit den Naturgesetzen in Einklang, so gilt dasselbe auch für das ihm ähnliche zweite System. Der Beweis liegt darin: Gelten für das erste System die Formeln

$$\Sigma\,\Delta iv\,T = 0, \tag{52} [1]$$

$$\Delta iv\,\mathfrak{M}^* = 0, \quad \Delta iv\,\mathfrak{B} = P, \tag{53} [2]$$

$$[Y\mathfrak{B}] = \varepsilon[Y\mathfrak{M}], \quad [Y\mathfrak{M}^*] = \mu[Y\mathfrak{B}^*], \quad P + (YP)\,Y = \frac{\sigma}{c}[Y\mathfrak{M}], \tag{54} [3]$$

$$\mathrm{Div}\,(\varphi\,\Gamma\varrho\alpha\delta\,\varphi) = -\Sigma D, \tag{55}$$

so bestätigt man durch Rechnung auf Grund der Annahmen (45) bis (51), daß sie auch für das zweite System gelten. Die erste dieser Formeln (52) enthält aber den Energie-Impulssatz, und überträgt im Verein mit der Voraussetzung (48), der zufolge im zweiten System die mechanische Energie im gleichen Bezugssystem K^0 ruht, wie im ersten (aus

$$T_{xl}^{(1)} = \frac{i}{c}\,\mathfrak{S}_x^{(1)} = 0, \quad T_{yl}^{(1)} = \frac{i}{c}\,\mathfrak{S}_y^{(1)} = 0, \quad T_{zl}^{(1)} = \frac{i}{c}\,\mathfrak{S}_z^{(1)} = 0,$$

1) Vgl. „Relativitätsprinzip“ § 27.
2) Ebenda § 21.
2) Ebenda § 22.

folgt nämlich

$$T_{xl}^{(2)} = \frac{i}{c}\,\mathfrak{S}_x = 0\,,\quad T_{yl}^{(2)} = \frac{i}{c}\,\mathfrak{S}_y^{(2)} = 0\,,\quad T_{zl}^{(3)} = \frac{i}{c}\,\mathfrak{S}_z^{(3)} = 0\Big)$$

die gesamte Mechanik von einem auf das andere. Die Formeln (53) und (54) beherrschen die Elektrodynamik, sowohl für das Innere der Körper wie für den leeren Raum. Und die letzte Gleichung (55) ist nach (25) die Grundgleichung der Gravitationstheorie. Für alle diese Erscheinungsgebiete haben wir daher den geforderten Nachweis erbracht. In Räumen verschiedenen, aber konstanten Gravitationspotentials φ_u verlaufen die Naturvorgänge ähnlich im Sinne der Gleichungen (45) und (46); die Ablaufsgeschwindigkeiten verhalten sich dabei umgekehrt wie die absoluten Potentiale φ_u.

Wir haben bei diesem Beweis der Thermodynamik nicht gedacht. Dies geschah, weil ihr wesentlichster Satz, das Entropieprinzip, als Wahrscheinlichkeitssatz auf einer ganz anderen Stufe steht. Man erkennt aber ohne weiteres, wie sich jede statistische Berechnung unmittelbar von dem einen auf das andere System überträgt. Darum sind die Entropien ähnlicher Systeme stets einander gleich, wie es für Gleichgewichtsfälle schon in § 3c bewiesen wurde. Die Temperaturen ähnlicher Systeme verhalten sich wie die Potentiale φ_u, schon deshalb, weil nach (45) und (48) die kinetischen Energien entsprechender Molekeln in diesem Verhältnis stehen.

Denken wir uns in jedem der beiden Räume konstanten Potentials einen Beobachter, dessen Wahrnehmungen auf seinen eigenen Raum beschränkt sind, so könnten beide Beobachter zwischen ihren Systemen überhaupt nicht unterscheiden. Wenn sie ihre Erfahrungen austauschen könnten, so müßten sie diese für vollkommen gleich halten. Nicht einmal ein Austausch der Maßstäbe für Massen, Längen, Zeiten und Temperaturen änderte hieran etwas, weil nach § 3 sich jeder dieser Maßstäbe bei der Überführung auf ein anderes Potential gerade entsprechend unseren Voraussetzungen ändert. Für Räume konstanten Potentials gilt somit eine Art von Relativitätsprinzip; eine Veränderung des Potentials φ_u ist innerhalb solcher Räume in keiner Weise zu bemerken. Man kann auch sagen: Die Naturgesetze sind nicht nur gegen die Lorentztransformation, sondern auch gegen die Ähnlichkeitstransformation $x^{(2)} = a x^{(1)}$, $y^{(2)} = a y^{(1)}$, $z^{(2)} = a z^{(1)}$, $t^{(2)} = a t^{(1)}$, $\varphi^{(2)} = a \varphi^{(1)}$ invariant; insofern ist Nordströms Gravitationstheorie eine Erweiterung der Relativitätstheorie. Wohl aber müßten die genannten Beobachter sofort den Unterschied ihrer Systeme bemerken, wenn sie einen Einblick

in das System des anderen erhalten, sei es durch elektromagnetische (optische) oder Gravitationswirkungen. Überträgt der eine z. B. durch Lichtsignale sein Zeitmaß dem anderen, so müßte ihnen der Unterschied im Gang entsprechender Uhren auffallen. Ein Natriumatom auf der Sonne also muß wegen des niedrigeren Potentials langsamer schwingen und deshalb eine langwelligere D-Linie aussenden, als ein Natriumatom auf der Erde. Allgemeiner gesprochen müssen überhaupt alle Spektrallinien, die von Lichtquellen auf der Sonne herrühren, gegenüber irdischen Lichtquellen nach Rot verschoben sein, und zwar nach den Zahlenangaben am Ende von § 3a um das $2{,}1 \cdot 10^{-6}$fache ihrer normalen Schwingungszahl. Hierin stimmt, wie in der Einleitung erwähnt, die Nordströmsche Theorie mit der Einsteinschen sogar zahlenmäßig überein.

Die Durchsuchung der Sternspektren nach einer solchen Verschiebung ist ohne rechtes Ergebnis verlaufen (8), (13), (14). Da Freundlich auch recht entfernte Fixsterne mit in Betracht gezogen hat, möchten wir hieraus schließen, daß nach der Nordströmschen Theorie das Gravitationspotential in keinem der astronomischen Beobachtung zugänglichen Teile des Weltraums einen von dem in (42) berechneten wesentlich abweichenden Wert haben kann.

§ 5. Anwendungen.

a) Gravitationswellen.

Gleichung (29) zeigt, daß die rechte Seite der Differentialgleichung (23)

$$\Box\varphi' = -\frac{D_m}{\varphi'} \quad \text{oder} \quad \Delta\varphi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = -\frac{D_m}{\varphi'}$$

einfach die Dichte der wägbaren Masse der Körper bedeutet. Aus der Elektronentheorie, und zwar aus der Lehre von den retardierten Potentialen, entnehmen wir daher, daß sich das Gravitationseigenpotential φ_i^* eines bewegten Körpers in der Form

$$\varphi_i^* = -\frac{1}{4\pi}\int\left[\frac{\partial M}{r\left(1+\frac{\mathfrak{q}_r}{c}\right)}\right]_{t-\frac{r}{c}}$$

schreiben läßt, wobei die Integration sich über die in ihm vorkommenden wägbaren Massen erstreckt. Ist für alle Teile des Körpers die Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ dauernd klein gegen c, und entfernt er sich niemals erheblich von einem festen Raumpunkt, von dem der Aufpunkt edn Abstand r_0 hat, so vereinfacht sich dies zu:

$$\varphi_i^* = -\frac{1}{4\pi r^0} M_{t-\frac{r_0}{c}}. \qquad (56)$$

Nach diesen Gleichungen entsendet jeder Körper Gravitationswellen ins Unendliche, der sich mit Beschleunigung bewegt[1]) oder seine wägbare Masse verändert. Letzteres tut aber im allgemeinen jeder schwingende Körper. Eine feste Kugel kann z. B. elastische Schwingungen ausführen, bei denen sich jeder Teil von ihr auf dem Radius bewegt, so daß sich die Kugel als Ganzes abwechselnd ausdehnt und zusammenzieht. Im Augenblick größter Dehnung ist

$$\int (\mathfrak{p}^0_{xx} + \mathfrak{p}^0_{yy} + \mathfrak{p}^0_{zz})\, \delta V,$$

erstreckt über die Kugel negativ, eine halbe Periode später, bei größter Zusammendrückung, ist es positiv. Diese periodische Veränderung überträgt sich nach (29) auf ihre wägbare Masse

$$M = -c^2 \int \frac{1}{\varphi} (W^0 - (p^0_{xx} + p^0_{yy} + p^0_{zz}))\, \delta V^0,$$

weil die Energie

$$E^0 = \int W^0 \, \delta V^0$$

sich bei konstant erhaltener Schwingungsamplitude nicht ändert, und auch der Eigenanteil der Kugel am Potential φ nicht in Betracht kommt.

Im Gegensatz zu den elektromagnetischen Wellen, mit denen sie die Lichtgeschwindigkeit gemeinsam haben, sind die Gravitationswellen longitudinal. Denn der in ihnen schwingende Vektorgrad φ ist notwendig rotationsfrei. In großem Abstand vom Ausgangspunkt der Welle, wo Gl. (56) gilt, liegt dieser Vektor auch im geometrischen Sinne longitudinal, d. h. in der Fortpflanzungsrichtung; da

$$\frac{\partial \varphi_i^*}{\partial t} = -c \frac{\partial \varphi_i^*}{\partial r_0}$$

ist, hat nach (7) die Energieströmung hier in jedem Augenblick die Richtung des wachsenden r_0, so daß Energie ausgestrahlt wird (vgl. den Anfang von § 1). Die Energie solcher Wellen ist der Theorie nach leider für den Nachweis durch den Versuch viel zu gering.

b) Der freie Fall eines Massenpunktes (9).

Streng genommen kann die Relativitätstheorie als Massenpunkt nur ein vollständig statisches (oder stationäres) System betrachten. Da

1) Daß bei gleichförmiger translatorischer Bewegung keine Wellen ausgesandt werden, läßt sich, wie in der Elektrodynamik aus der Differentialgleichung (23), einfacher noch aus dem Relativitätsprinzip selbst ableiten.

auf ein solches keine äußeren Kräfte wirken dürfen, läßt sich auch keine Mechanik dafür aufstellen. Annähernd aber ist ein beschleunigter Körper auch dann ein Massenpunkt, wenn die beschleunigenden Kräfte den inneren Zustand nur wenig verändern. Zu der hierin vorliegenden Vernachlässigung fügen wir im folgenden noch eine zweite hinzu; wir sehen von den Gravitationswellen, welche der beschleunigte Körper ausstrahlt, und von ihrer ponderomotorischen Rückwirkung auf den Körper ab. Beide Vernachlässigungen finden sich übrigens auch in der Elektrodynamik bei der Dynamik des Elektrons. Da die Energie eines vielleicht dem Massenpunkt zugehörigen statischen elektrischen oder magnetischen Feldes in dessen Ruhsystem K^0 ruht, können wir sie hier vollständig der mechanischen Energie zurechnen, brauchen also zwischen den Trägheitstensoren T^m und T^e nicht zu unterscheiden.

Der Energie-Impulssatz lautet unter diesen Umständen

$$F^g = \varDelta iv\, T^m. \tag{57}$$

Nach (25) ist hier

$$F^g = \frac{D^m}{\varphi} \varGamma\varrho\alpha\delta\, \varphi = \frac{D^m}{\varphi} (\varGamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u + \varGamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_i^*).$$

Da im Körper $\Box \varphi_u = 0$ ist, folgt daraus durch Benutzung von (23) und (29)

$$F^g = -\frac{\delta M}{\delta V^0} \varGamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u - \Box \varphi_i^* \varGamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_i^* = \frac{\delta M}{\delta V^0} \varGamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u - \varDelta iv\, T^{ig},$$

wobei T^{ig} der Tensor mit den Komponenten

$$T^{ig}_{xx} = \frac{1}{2}\left(\left(\frac{\partial \varphi_i^*}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi_i^*}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \varphi_i^*}{\partial z}\right)^2\right), \quad T^{ig}_{xy} = \frac{\partial \varphi_i^*}{\partial x} \frac{\partial \varphi_i^*}{\partial y}$$

ist, der nach (24a) dem Eigengravitationsfeld des Körpers entspricht; er wird hier so berechnet, als bewegte sich der Körper ohne Beschleunigung. Aus (57) wird also

$$F^g_u = -\frac{\partial M}{\partial V^0} \varGamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u = \varDelta iv\, (T^m + T^{ig}), \tag{58}$$

wo F^g_u die Viererkraft der Umgebung auf den Körper bedeutet. Die Summe $T^m + T^{ig}$, welche wir zur Abkürzung einfach mit T bezeichnen wollen, enthält dann die sämtlichen Trägheitstensoren, welche vom Massenpunkt herrühren. Mit einer auch sonst in der Relativitätsmechanik vorkommenden Umformung berechnen wir als Minkowskischen Kraftvektor[1]) das über das Ruhvolumen auszuführende Integral

$$K^g = \frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} \int F^g_u\, dS = \frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} \int \varDelta iv\, T\, dS. \tag{58a}$$

1) „Relativitätsprinzip", § 26, Gl. (273).

Wenden wir diese Gleichung auf die x-Komponente in einem beliebigen Bezugssystem an und integrieren wir dann über einen den Körper vollständig einschließenden Raum, so tritt ein Integral auf:

$$\int \left(\frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{xz}}{\partial z} \right) dS = \int \left(\frac{\partial \mathfrak{p}_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{p}_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{p}_{xz}}{\partial z} \right) dS.$$

Durch die übliche partielle Integration wird daraus ein Oberflächenintegral, das wegen der Art, wie die Spannungen in großem Abstand vom Körper Null werden, im Grenzfall der unendlich großen kugeligen Begrenzung verschwindet. Bei der Anwendung auf die l-Komponente aber findet man zunächst ein Integral

$$\int \left(\frac{\partial T_{lx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{ly}}{\partial y} + \frac{\partial T_{lz}}{\partial z} \right) dS = \frac{i}{c} \int \left(\frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{S}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{S}_z}{\partial z} \right) dS,$$

das durch dieselbe Rechnung als verschwindend nachgewiesen werden kann. Bezeichnet man mit $\mathfrak{G}$ den Impuls des Körpers, so findet man auf diese Art:

$$\left. \begin{aligned} K^g_{ux} &= \frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} \int \frac{\partial T_{xl}}{\partial l} dS = \frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} \int \frac{\partial \mathfrak{g}_x}{\partial t} dS \\ &= \frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} \frac{d\mathfrak{G}_x}{dt}, \\ K^g_{ul} &= \frac{1}{\sqrt{c^2 - q^2}} \int \frac{\partial T_{ll}}{\partial l} dS = \frac{i}{c\sqrt{c^2 - q^2}} \int \frac{\partial W}{\partial t} dS \\ &= \frac{i}{c\sqrt{c^2 - q^2}} \frac{dE}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Da

$$\mathfrak{G}_x = cm Y_x, \quad E = -imc^2 Y_l,$$
$$d\tau = dt \sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}$$

ist, lassen sich die Gleichungen (59) zusammenfassen zu der Bewegungsgleichung

$$K^g_u = \frac{d(mY)}{d\tau}. \quad (60)$$

K^g_u aber berechnen wir aus (58) am einfachsten, wenn wir Gleichung (58a) auf das Ruhsystem anwenden

$$K^g_u = \frac{1}{c} \int F^g_u \, \delta V^0 = -\frac{1}{c} \int \delta M \, \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u \,.$$

Ist der Körper so klein, daß $\Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u$ in ihm konstant ist, so wird infolgedessen nach (28)

$$K^g_u = -\frac{M}{c} \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u = -\frac{cm}{\varphi_u} \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u = -cm \, \Gamma\varrho\alpha\delta (\log \varphi_u). \quad (61)$$

Dies eingesetzt in (60) ergibt, wenn man von jetzt an φ statt φ_u schreibt:

$$-c\,\Gamma\varrho\alpha\delta\,(\log\varphi) = \frac{dY}{d\tau} + Y\frac{d(\log m)}{d\tau}.$$

Nach (40) ist aber bei der Bewegung eines Systems der betrachteten Art

$$\frac{m}{\varphi} = \text{konst., also } \log m = \log\varphi + \text{konst.}$$

Diese Beziehung benutzen wir zur Elimination von m und erhalten als Differentialgleichung für die Vierergeschwindigkeit Y

$$-c\,\Gamma\varrho\alpha\delta\,(\log\varphi) = \frac{dY}{d\tau} + Y\frac{d(\log\varphi)}{d\tau}. \tag{62}$$

Da

$$d\tau = \frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c}\,dt, \quad Y_x = \frac{\mathfrak{q}_x}{\sqrt{c^2-q^2}}$$

usw. ist, ergibt die Anwendung der Gleichung (62) auf die räumlichen Komponenten die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$

$$\frac{\dot{\mathfrak{q}}}{c^2-q^2} + \frac{\mathfrak{q}}{c^2-q^2}\left(\frac{d\log\varphi}{dt} + \frac{(\mathfrak{q}\dot{\mathfrak{q}})}{c^2-q^2}\right) = -\operatorname{grad}\log\varphi. \tag{63}$$

Nun setzen wir voraus, das Potential φ ist in einem berechtigten Bezugssystem zeitlich unveränderlich; dann ist in diesem System

$$\frac{\partial\log\varphi}{\partial t} = 0 \quad\text{und}\quad (\mathfrak{q}, \operatorname{grad}\log\varphi) = \frac{d\log\varphi}{dt}.$$

Die skalare Multiplikation von (63) mit $\mathfrak{q}$ ergibt dann

$$\frac{(\mathfrak{q}\dot{\mathfrak{q}})}{c^2-q^2} = -\frac{d\log\varphi}{dt} \quad\text{oder}\quad \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left(\log(c^2-q^2)\right) = \frac{d\log\varphi}{dt}, \tag{63a}$$

also

$$c^2 - q^2 = \varkappa^2\varphi^2, \tag{64}$$

wo $\varkappa^2$ eine Integrationskonstante ist. Wie schon aus ihrer Ableitung hervorgeht, enthält Gleichung (64) den Satz von der Erhaltung der Energie. In der Tat ist nach einer bekannten Formel der Relativitätstheorie [1])

$$E = \frac{m c^3}{\sqrt{c^2-q^2}}$$

die Energie eines bewegten Massenpunktes; ersetzt man hierin die träge Masse m nach (28) durch die schwere Masse M, so findet man

$$E = \frac{M\varphi c}{\sqrt{c^2-q^2}}, \tag{64a}$$

1) „Relativitätsprinzip", § 26, Gl. 285.

(64) sagt also: $E = \text{const.}$ Die Differentialgleichung (63) vereinfacht sich bei Benutzung von (63a) zu

$$\frac{\dot{\mathfrak{q}}}{c^2 - q^2} = - \operatorname{grad} \log \varphi \tag{64a}$$

und unter Rücksicht auf (64) zu

$$\dot{\mathfrak{q}} = - \frac{\varkappa^2}{2} \operatorname{grad} (\varphi^2). \tag{65}$$

Die Integrationskonstante

$$\varkappa^2 = \frac{c^2 - q_0{}^2}{\varphi_0{}^2} \tag{65a}$$

ist durch die Anfangsgeschwindigkeit q_0 und das Anfangspotential φ_0 bestimmt. Die Masse m spielt für die Fallbeschleunigung daher keine Rolle. Das liegt natürlich schon in dem Äquivalenzsatz (1) begründet. Er sorgt dafür, daß alle vollständigen statischen oder stationären Systeme gleich rasch fallen. Vollständige stationäre Systeme sind nun z. B. Rotationskörper, die sich um ihre Figurenachse drehen, oder geschlossene Röhren, in denen eine reibungslose Flüssigkeit stationär strömt. Diese inneren Bewegungen machen sich also im Gegensatz zu den meisten anderen beim freien Fall nicht geltend.

Aber der Äquivalenzsatz gilt keineswegs in all den Fällen, in denen es eine träge Masse gibt. Lastet auf dem Körper der allseitig gleichmäßige Druck p, so ist seine träge Masse [1])

$$m = \frac{1}{c^2} (E^0 + p V^0),$$

seine wägbare Masse hingegen, da man unter unserer Annahme $\varphi = \varphi_u$ als konstant betrachten darf, nach (29)

$$M = \frac{1}{\varphi_u} \int (W^0 - 3p)\, \delta V^0 = \frac{E_0{}^0 - 3p V^0}{\varphi_u} = \frac{c^2}{\varphi_u} m \left(1 - \frac{4 p V^0}{m c^2}\right). \tag{65b}$$

In demselben Verhältnis wie M wird auch K_u^g durch den Druck verkleinert, und ebenso die Fallbeschleunigung. Nach den Berechnungen am Ende von § 3a bedarf es keiner weiteren Bemerkung, daß dieser Einfluß in allen untersuchbaren Fällen stets unter der Grenze der Meßgenauigkeit bleibt.

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik ist die Beschleunigung nach (65) nicht nur durch das Gravitationsfeld bestimmt. Sie ist ihrem

1) „Relativitätsprinzip", § 26a, Gl. XXVIId; es ist nämlich

$$m = \lim_{q=0} \frac{\mathfrak{G}}{q}.$$

Betrage nach um so geringer, je größer die Anfangsgeschwindigkeit q_0 ist; kommt man damit der Lichtgeschwindigkeit c hinreichend nahe, so kann man die Beschleunigung so klein man will machen. Die Elektronen in den β-Strahlen erfahren somit eine verhältnismäßig geringe Fallbeschleunigung, während sonst Elektronen der Gravitation gegenüber keine Sonderstellung haben.

Im homogenen Gravitationsfeld ist bei geeigneter Wahl der z-Richtung

$$\varphi = \varphi_0 + g z.$$

Dann ist also nach (65)

$$\dot{\mathfrak{q}}_x = \dot{\mathfrak{q}}_y = 0, \quad \dot{\mathfrak{q}}_z = -\varkappa^2 g (\varphi_0 + g z).$$

Am Ende von § 3 haben wir gesehen, wie geringe Veränderungen das Potential φ selbst bei Annäherung an die Sonne erleidet. In jedem uns zugänglichen homogenen Feld ist erst recht $g z$ gegen φ_0 zu vernachlässigen. Damit aber wird

$$\dot{\mathfrak{q}}_z = -\varkappa^2 g \varphi_0,$$

also während der Bewegung konstant; die Bahn ist eine Parabel.

Unsere Bedingung, daß das Potential φ im benutzten Bezugssystem zeitlich unveränderlich ist, wird sicher erfüllt, wenn es von einem in ihm ruhenden Massenpunkt von der schweren Masse M_1 herrührt. Ist r der Abstand von diesem, so ist das Potential dann nach (13a) oder (56)

$$\varphi = \varphi_u - \frac{M_1}{4\pi r}. \tag{66}$$

Um die Bewegung in diesem Gravitationsfeld zu untersuchen, bemerken wir, daß die Gleichung (65) nach der klassischen Mechanik dann gälte, wenn die potentielle Energie der Anziehung für die Masse 1 gleich

$$\frac{\varkappa^2}{2}\varphi^2 = \frac{\varkappa^2}{2}\left(\varphi_u{}^2 + \frac{M_1{}^2}{(4\pi)^2 r^2} - \frac{M_1 \varphi_u}{2\pi r}\right) \tag{67}$$

wäre. Nun ist nach den Berechnungen am Ende von § 3a in (66) $\frac{M_1}{4\pi r}$ klein gegen φ_u, infolgedessen in (67) der zweite Summand klein gegen den dritten; $\varphi_u{}^2$ ist eine Konstante, die bei der Bildung des Gradienten in (65) fortfällt. Also weicht der Ausdruck (67) von der potentiellen Energie der Newtonschen Gravitationstheorie nur äußerst wenig ab, die Bewegung wird nur wenig von den Keplerschen Gesetzen abweichen.

Die Form der Bahn findet man vielleicht am einfachsten, wenn man in der Bahnebene neben den rechtwinkeligen Koordinaten x und y die Polarkoordinaten r und ϑ benutzt; Anfangspunkt für beide ist natürlich das Anziehungszentrum. Genau wie in der klassischen Theorie leitet man dann zunächst aus den aus (65) folgenden Formeln:

$$\left.\begin{array}{c} \ddot{x} = -f\left(\frac{1}{r}\right)\cos\vartheta, \quad \ddot{y} = -f\left(\frac{1}{r}\right)\sin\vartheta, \\ \left(f\left(\frac{1}{r}\right) = +\frac{M_1 \varphi_u \varkappa^2}{4\pi r^2} - \frac{M_1 \varkappa^2}{(4\pi)^2 r^3}\right) \end{array}\right\} \qquad (68)$$

durch Erweiterung mit y und x und Subtraktion den Flächensatz ab:

$$\ddot{x}y - \ddot{y}x = \frac{d}{dt}(\dot{x}y - \dot{y}x) = \frac{d}{dt}(r^2\dot{\vartheta}) = 0, \text{ also } r^2\dot{\vartheta} = F,$$

wo F eine Integrationskonstante ist; wir geben ihr einen positiven Wert, so daß ϑ mit wachsendem t zunimmt. Führt man dann statt t den Winkel ϑ als unabhängige Veränderliche ein, so muß man

$$\frac{d}{dt} \text{ durch } \dot{\vartheta}\frac{d}{d\vartheta} = \frac{F}{r^2}\frac{d}{d\vartheta}$$

ersetzen. Bezeichnet man ferner zur Abkürzung $\frac{1}{r}$ mit ϱ, so wird

$$\dot{x} = \frac{F}{r^2}\frac{d}{d\vartheta}(r\cos\vartheta) = -F\left(\varrho\sin\vartheta + \frac{d\varrho}{d\vartheta}\cos\vartheta\right),$$

$$\dot{y} = \frac{F}{r^2}\frac{d}{d\vartheta}(r\sin\vartheta) = +F\left(\varrho\cos\vartheta - \frac{d\varrho}{d\vartheta}\sin\vartheta\right).$$

Statt (68) kann man also schreiben

$$F^2\varrho^2\frac{d}{d\vartheta}\left(\varrho\sin\vartheta + \frac{d\varrho}{d\vartheta}\cos\vartheta\right) = F^2\varrho^2\cos\vartheta\left(\frac{d^2\varrho}{d\vartheta^2} + \varrho\right) = f(\varrho)\cos\vartheta$$

$$-F^2\varrho^2\frac{d}{d\vartheta}\left(\varrho\cos\vartheta - \frac{d\varrho}{d\vartheta}\sin\vartheta\right) = F^2\varrho^2\sin\vartheta\left(\frac{d^2\varrho}{d\vartheta^2} + \varrho\right) = f(\varrho)\sin\vartheta$$

Durch Forthebung der Faktoren $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta$ gehen beide Gleichungen über in

$$\frac{d^2\varrho}{d\vartheta^2} + \varrho = \frac{M_1\varphi_u\varkappa^2}{4\pi F^2} - \frac{M_1{}^2\varkappa^2}{(4\pi F)^2}\varrho,$$

$$\frac{1}{1+\alpha^2}\frac{d^2\varrho}{d\vartheta^2} + \varrho = \frac{mc^2\varkappa^2}{4\pi F^2(1+\alpha^2)} \quad \left(\alpha = \frac{M_1\varkappa}{4\pi F}\right).$$

Das Integral dieser Differentialgleichung lautet:

$$\varrho = \frac{M_1\varphi_u\varkappa^2}{4\pi F^2(1+\alpha^2)} + A\cos(\sqrt{1+\alpha^2}\,\vartheta) + B\sin(\sqrt{1+\alpha^2}\,\vartheta).$$

Soll bei $\vartheta = 0$ ein Perihel liegen, d. h. $\frac{d\varrho}{d\vartheta} = 0$ sein, so muß $B = 0$ gesetzt werden:

$$\varrho = \frac{1}{r} = \frac{M_1\varphi_u\varkappa^2}{4\pi F^2(1+\alpha^2)} + A\cos(\sqrt{1+\alpha^2}\,\vartheta).$$

Nach der Newtonschen Theorie wäre $\alpha = 0$ und die Bahn wäre eine Ellipse, eine Parabel oder Hyperbel, je nachdem $|A|$ kleiner, gleich

oder größer als $\frac{M_1 \varphi_u \varkappa^2}{4\pi F^2}$ ist. Läßt man α größer werden, so wird in einer dieser Ellipsen der Perihel schon bei $\vartheta = \frac{2\pi}{\sqrt{1+\alpha^2}}$ wieder erreicht, statt erst bei $\vartheta = 2\pi$. Der Perihel wandert also dem Umlaufssinn der Bahn entgegen. Schon in diesem Vorzeichenunterschied gegenüber der Perihelbewegung beim Merkur liegt die Unmöglichkeit, dessen Perihelwanderung mit dieser Rechnung zu erklären.

In der klassischen Mechanik lassen sich die sechs Integrationskonstanten, die bei der Integration der Bewegungsgleichung für einen Massenpunkt auftreten, immer durch den Ort und die Geschwindigkeit am Anfang der Bewegung ausdrücken. Nur scheinbar ist das nach (65a) in $\varkappa$ steckende Anfangspotential φ_0 eine neue, siebente Integrationskonstante; tatsächlich ist es natürlich durch den Anfangsort mitbestimmt.

Rührt das Potential φ_u von mehreren ruhenden Massenpunkten $m_1, m_2, m_3, \ldots$ her, so ist

$$\Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u = \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_1 + \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_2 + \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_3 + \cdots.$$

Also folgt aus (61) $\left(K^g = -\frac{1}{c}\, \Gamma\varrho\alpha\delta\, \varphi_u \cdot M\right)$, daß deren Anziehungskräfte auf die Masse M sich addieren.

c) Ableitung der Fallgesetze aus dem Hamiltonschen Prinzip (5).

Das Wirkungsintegral

$$\int H\, dt \quad (H = -c\sqrt{c^2 - q^2}\, m)$$

ist in der Relativitätstheorie eine Invariante der Lorentztransformation, wie man am einfachsten an der Umformung

$$H = -mc^2 \frac{d\tau}{dt}, \quad \int H\, dt = -mc^2 \int d\tau$$

erkennt. Nach der Nordströmschen Theorie (Gl. 40) ist die Ruhmasse m aber keine unveränderliche Konstante des Massenpunktes, sondern es ist nach (28)

$$m = \frac{M\varphi}{c^2}$$

und M ist konstant. Führt man dies in den Ausdruck für H ein, setzt man also

$$H = -\frac{M\varphi}{c}\sqrt{c^2 - q^2}, \tag{69}$$

so nimmt das Wirkungsintegral die Gestalt

$$\int H d t = - M \int \varphi d \tau$$

an; es wird damit auch gegenüber der Ähnlichkeitstransformation invariant, welche die Nordströmsche Theorie nach § 4 der Lorentztransformation hinzufügt.

Aus der Forderung des Hamiltonschen Prinzipes, daß für die wirkliche Bewegung

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} H d t = 0$$

ist, wenn wir Anfangs- und Endpunkt der Bewegung sowie die Zeiten t_1 und t_2 bei der Variation festhalten, folgen nun wie in der klassischen Mechanik die Lagrangeschen Gleichungen zweiter Art:

$$\frac{\partial H}{\partial x} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{x}}\right) = 0 \quad \text{usw.}$$

Nach (69) heißt das aber wegen

$$\frac{\partial H}{\partial x} = -\frac{M}{c}\sqrt{c^2 - q^2}\,\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \frac{\partial H}{\partial \dot{x}} = \frac{M \varphi \dot{x}}{c\sqrt{c^2 - q^2}}:$$

$$\sqrt{c^2 - q^2}\,\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{d}{dt}\left(\varphi \frac{\dot{x}}{\sqrt{c^2 - q^2}}\right) = 0$$

oder nach Ausführung der Differentiation nach t:

$$\frac{\dot{x}}{c^2 - q^2}\,\frac{d \log \varphi}{dt} + \frac{\ddot{x}}{c^2 - q^2} + \frac{\dot{x}(\dot{x}\ddot{x} + \dot{y}\ddot{y} + \dot{z}\ddot{z})}{(c^2 - q^2)^2} = -\frac{\partial \log \varphi}{\partial x} \tag{70}$$

usw.

Diese Gleichung stimmt mit (63) überein.

Die Energie wird nach (69)

$$E = \dot{x}\frac{\partial H}{\partial \dot{x}} + \dot{y}\frac{\partial H}{\partial \dot{y}} + \dot{z}\frac{\partial H}{\partial \dot{z}} - H = \frac{M \varphi c}{\sqrt{c^2 - q^2}}$$

in Übereinstimmung mit (64a).

d) Das Gravitationsfeld des Elektrons (4).

In § 2 haben wir erwähnt, daß wir bei der Abgrenzung eines vollständigen statischen Systems stets sein Gravitationsfeld mit einbeziehen müssen. Daß ein elektrisches Feld, wenn es einem solchen System angehört, dabei vollständig dem System zugerechnet werden muß, ist uns aus der Relativitätstheorie schon geläufig. Darauf beruht ja gerade die Möglichkeit, das Elektron mit seinem Feld dynamisch als Massenpunkt zu betrachten. Wir wollen jetzt ein „Elektronenmodell" näher ausführen, welches natürlich mit erheblicher Willkür lediglich

nach dem Gesichtspunkt gestaltet ist, daß wir dabei auch das Gravitationsfeld bequem mathematisch behandeln können.

Wir setzen voraus, daß die „materiellen“ Teile des Elektrons, d. h. diejenigen, in denen der mechanische Trägheitstensor T^m von Null verschieden ist, eine sehr dünne Kugelschale vom Radius a bilden. Sie soll physikalisch homogen sein, d. h. die mechanische Energie, die Spannungen sollen überall die gleichen Werte haben; desgleichen soll auch die elektrische Ladung e gleichmäßig über die Schale verteilt sein. Der Raum innerhalb der Schale sei leer, das Potential φ_u der Umgebung sei räumlich konstant. Unter diesen Umständen ist das elektrostatische Feld durch sein Potential

$$\psi = \frac{e}{4\pi a} \text{ im Innenraum,} \quad \psi = \frac{e}{4\pi r} \text{ im Außenraum}$$

(r ist der Abstand des Aufpunktes vom Kugelmittelpunkt) vollständig bestimmt. Für das Gravitationseigenpotential gelten nach (13a) die entsprechenden Gleichungen

$$\varphi_i^* = -\frac{M}{4\pi a} \text{ im Innenraum,} \quad \varphi_i^* = -\frac{M}{4\pi r} \text{ im Außenraum.} \tag{71}$$

Doch ist hier die wägbare Masse M im Gegensatz zur Ladung e nicht vorgegeben, sondern erst noch zu ermitteln.

An der inneren Begrenzung der Kugelschale greifen unter diesen Umständen keine Kräfte an, da die elektrostatischen Spannungen durch die Feldstärke $-\operatorname{grad}\psi$, die des statischen Gravitationsfeldes nach (5) durch $\operatorname{grad}\varphi_i^*$ bestimmt und somit hier Null sind. An der Außenfläche aber sitzen elektrische und Gravitations-Kraftlinien senkrecht auf. Die elektrischen üben einen Zug von der Stärke

$$\frac{1}{2}\operatorname{grad}^2\psi = \frac{1}{2}\left(\frac{e}{4\pi a^2}\right)^2,$$

die der Gravitation aber nach (5) einen Druck

$$\frac{1}{2}\operatorname{grad}^2\varphi_i^* = \frac{1}{2}\left(\frac{M}{4\pi a^2}\right)^2$$

aus; es ergibt sich daraus eine nach außen gerichtete Kraft vom Betrage

$$\frac{e^2 - M^2}{32\pi^2 a^4}$$

pro Flächeneinheit.

Wir müssen nun den Tensor $\mathfrak{p}_m$ der elastischen Spannungen in der Kugelschale wenigstens soweit ermitteln, daß wir daraus das Integral

$$\int (\mathfrak{p}_{mxx} + \mathfrak{p}_{myy} + \mathfrak{p}_{mzz})\, \delta V$$

berechnen können. Der Tensor selbst ist aus den angreifenden Kräften nicht eindeutig zu ermitteln. Da aber für zwei Tensoren $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{p}'$, die beide im gleichen Körper denselben Kräften das Gleichgewicht halten,

$$\int (\mathfrak{p} - \mathfrak{p}') \delta V = 0$$

gilt[1]), ist das genannte Integral ohne Willkür aus den Kräften zu berechnen. Herrschte nämlich innerhalb der ganzen Kugel vom Radius a ein allseitig gleichmäßiger Zug von der Stärke $\frac{e^2 - M^2}{32\pi^2 a^4}$, so hielte er die angreifenden Kräfte im Gleichgewicht; in diesem Fall wäre aber

$$\int (\mathfrak{p}_{m\,xx} + \mathfrak{p}_{m\,yy} + \mathfrak{p}_{m\,zz}) \delta V = 3 \int \mathfrak{p}_{m\,xx} \delta V =$$
$$= -3 \cdot \frac{4\pi}{3} a^3 \cdot \frac{e^2 - M^2}{32\pi^2 a^4} = -\frac{e^2 - M^2}{8\pi a}.$$

Also ist dies auch bei unserem Modell, bei welchem die Spannungen auf eine dünne Schale beschränkt sind, der richtige Wert für das fragliche Integral.

Nun können wir nach (29) die wägbare Masse M berechnen. Da innerhalb der Kugel wie φ_u nach (71) auch φ_i^* konstant ist, ist

$$M = \frac{c^2}{\varphi_u + \varphi_i^*} \int (W_m - (\mathfrak{p}_{m\,xx} + \mathfrak{p}_{m\,yy} + \mathfrak{p}_{m\,zz})) \delta V = \frac{E_m + \frac{e^2 - M^2}{8\pi a}}{\varphi_u - \frac{M}{4\pi a}}.$$

Dies ist eine quadratische Gleichung für M. Diejenige ihrer Lösungen, welche, wie man verlangen muß, für $E_m = 0$ und $e = 0$ auch $M = 0$ liefert, lautet:

$$M = 4\pi a \varphi_u - \sqrt{(4\pi a \varphi_u)^2 - \left(E_m + \frac{e^2}{8\pi a}\right)} =$$
$$= \frac{1}{2} \frac{E_m + \frac{e^2}{8\pi a}}{4\pi a \varphi_u} - \frac{1}{8} \frac{\left(E_m + \frac{e^2}{8\pi a}\right)^3}{(4\pi a \varphi_u)^3} + \cdots \tag{72}$$

Übersichtlicher aber ist eine andere Umformung, nämlich

$$M = \frac{1}{\varphi_u}\left(E_m + \frac{e^2}{8\pi a} + \frac{M^2}{8\pi a}\right), \tag{73}$$

denn in ihr treten rechts die mechanische Energie E_m, die elektrische

---

1) Der Tensor $\mathfrak{p} - \mathfrak{p}'$ entspricht nämlich dem Fall, daß keine Kräfte angreifen. Für ihn gilt daher der Beweis in § 33a des „Relativitätsprinzips".

$\frac{e^2}{8\pi a}$ und die des Gravitationsfeldes $\frac{M^2}{8\pi a}$ additiv auf[1]). Man erkennt in Hinblick auf die Gleichung

$$m = \frac{1}{c^2}\left(E_m + \frac{e^2}{8\pi a} + \frac{M^2}{8\pi a}\right)$$

für die träge Masse, daß der Äquivalenzsatz (28) erfüllt ist.

Bei einer Veränderung von φ_u bleiben nach § 3 M und e ungeändert. Infolgedessen muß sich E_m proportional zum φ_u, der Radius a umgekehrt proportional zu φ_u ändern; das stimmt zu den Gleichungen (41).

e) Die Gravitationswirkung einer Hohlraumstrahlung.

Die Ausführungen unter d) brauchen wir nur wenig zu ändern, wenn wir eine Hohlraumstrahlung in einer dünnen kugelförmigen Hülle betrachten. Statt daß elektrische Kräfte an der Außenseite ziehen, drückt dann auf die Innenfläche der Strahlungsdruck $p = \frac{W_e}{3}$. Da sich beide Seiten im Flächeninhalt nur unendlich wenig unterscheiden, haben wir in den Berechnungen von d) nur den Ausdruck für die Stärke des elektrischen Zuges $\frac{1}{2}\frac{e^2}{(4\pi a^2)^2}$ durch $\frac{W_e}{3}$ zu ersetzen. Wir finden so für die wägbare Masse M des Ganzen nach (72)

$$M = 4\pi a \varphi_u - \sqrt{(4\pi a \varphi_u)^2 - \left(E_m + \frac{4\pi}{3} a^3 W_e\right)} =$$

$$= \frac{1}{2}\,\frac{E_m + \frac{4\pi}{3} a^3 W_e}{4\pi a \varphi_u} - \frac{1}{8}\,\frac{\left(E_m + \frac{4\pi}{3} a^3 W_e\right)^2}{(4\pi a \varphi_u)^3} + \cdots$$

oder auch nach (73)

$$M = \frac{1}{\varphi_u}\left(E_m + \frac{4\pi}{3} a^3 W_e + \frac{M^2}{8\pi a}\right).$$

$\frac{4\pi}{3} a^3 W$ aber ist hier die Energie der Hohlraumstrahlung.

Man sieht an den Beispielen d) und e) aufs deutlichste, wie die elektrische Energie in den Fällen, in denen sie als mechanische be-

1) Daß $\frac{M^2}{8\pi a}$ hier die Gravitationsenergie ist, folgt aus Gl. (13b):

$$E = -\frac{1}{2}\int(\varphi^* - \varphi_u^*)\,\delta M;$$

denn hier ist im Integrationsgebiet nach (71)

$$\varphi_i^* = \varphi^* - \varphi_u^* = -\frac{M}{4\pi a}.$$

trachtet werden darf, obwohl es zwischen ihr und der Gravitation keine unmittelbare Wechselwirkung gibt, durch die Kräfte auf die Körper deren Spannung so beeinflußt, daß sie mittelbar dieselbe Gravitationswirkung ausübt, wie die eigentlich mechanische Energie.

§ 6. Ansätze zur Fortbildung der Theorie.

Nordström hat zunächst gezeigt, wie man durch Einführung einer fünfdimensionalen „Welterweiterung“, in der außer x, y, z, l noch eine fünfte Koordinate w auftritt, die Grundgleichungen der Elektrodynamik und der Gravitationstheorie zusammenfassen kann (7), (10). Das ist zunächst eine rein mathematische Formfrage; ob sie sich als zweckmäßig zur Lösung von besonderen Problemen handelt, bleibt offen. Weiterhin (10), (12) versucht Nordström, wohl veranlaßt durch Arbeiten von G. Mie, eine Theorie der Materie, insbesondere des Elektrons. Dazu bedarf es aber weiterer Hypothesen, die in der fünfdimensionalen Darstellung zwar naheliegen, deren physikalische Bedeutung aber wenig klar hervortritt; auch sind die Folgerungen aus ihnen bisher nicht durchgeführt. Aus beiden Gründen gehen wir auf diese Fortbildungsansätze nicht ein.

Uns kam es ja lediglich darauf an, daß man auf Grund der ursprünglichen Relativitätstheorie zu einer Theorie der Gravitation gelangen kann, die allen billigen Ansprüchen genügt. Der einzige Mangel ist wohl die unaufgeklärte Perihelbewegung beim Merkur.

Das Verhältnis der Nordströmschen Theorie zum Prinzip der kleinsten Wirkung. (Nachtrag bei der Korrektur.)

In der Physikalischen Zeitschrift **15**, 169, 1914 veröffentlichte Herr Mie als schwerwiegenden Einwand gegen die Nordströmsche Theorie, es wäre in ihr unmöglich, vom Hamiltonschen Prinzip zum Energiesatz zu gelangen, weil der partielle Differentialquotient der auf die Volumeneinheit bezogenen Hamiltonschen Funktion nach dem Gravitationspotential nicht die Dichte der schweren Masse ergäbe. Herrn Nordströms Erwiderung im selben Jahrgang der Physikalischen Zeitschrift S. 375 gibt zu, daß die von Herrn Mie geforderte Beziehung bei ihm nicht gilt, bestreitet aber ihre Notwendigkeit, um das Energieprinzip zu erfüllen; von dem Verhältnis zum Hamiltonschen Prinzip ist dort überhaupt nicht die Rede.

In diesem Meinungsaustausch liegen unseres Erachtens drei Mißverständnisse vor. Einmal beruht Herrn Mies Einwand auf den wohl

durch eine gewisse Unklarheit in Nordströms Darstellung seiner Theorie hervorgerufenen Annahme, die Beziehung (39) unserer Darstellung stelle einen allgemeinen funktionellen Zusammenhang zwischen dem mechanischen Tensor und dem Potential her, während sie doch nur angibt, wie sich der Tensor bei der Überführung des Körpers auf andere Potentiale unter bestimmten Nebenbedingungen (Gl. (33) und (34)) verhält. (Dies kann ich hier mit Zustimmung von Herrn Mie mitteilen.) Andererseits irrt sich aber Herr Nordström in beiden Punkten seiner Erwiderung; die erwähnte Beziehung ist notwendig, wenn eine Theorie das Energieprinzip und das Hamiltonsche umfassen soll, sie gilt in der Tat auch bei ihm.

Um diese Verhältnisse zu klären, ohne auf eine Theorie der Materie mit all ihren tiefen Fragen einzugehen, wollen wir hier die Wirkungsfunktion für einen als Kontinuum betrachteten Körper erörtern, welcher unter allseitig gleichem Druck p steht, und zwar wollen wir sein Volumen V, seine Temperatur T, seine Geschwindigkeit q und das in ihm herrschende Gravitationspotential der Umgebung, φ, als unabhängige Zustandsgrößen betrachten. Wir wollen daneben noch einen Vergleichskörper vom Volumen V_0, der Temperatur T_0 ins Auge fassen, der sich von ihm nur darin unterscheidet, daß das Potential der Umgebung Φ ist, und daß sein Druck p zu p_0 im Verhältnis

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\varphi^4}{\Phi^4}$$

steht, und daß wir seinen Zustand auf sein Ruhsystem beziehen, also die Geschwindigkeit gleich Null setzen. Bringt man den Vergleichskörper auf das Potential φ und die Geschwindigkeit q, so wird er mit dem ersteren nach § 3 vollständig gleich.

Ist $F_0(V_0, T_0)$ die freie Energie des Vergleichskörpers, so ist

$$H = -\frac{\varphi}{\Phi}\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c}F_0 \tag{74}$$

die Hamiltonsche Funktion des Körpers selbst. Wir beweisen dies, indem wir die für die Erfüllung des Hamiltonschen Prinzips notwendigen Beziehungen[1]) an ihr nachweisen. Da nach (33) und (44)

$$V^0 = \left(\frac{\varphi}{\Phi}\right)^3 \frac{c}{\sqrt{c^2-q^2}} V, \quad T^0 = \frac{\Phi}{\varphi}\frac{c}{\sqrt{c^2-q^2}} T \tag{74a}$$

ist, und für die freie Energie bekanntlich die Formeln

1) Vgl. „Relativitätsprinzip“, § 34 f.

$$\frac{\partial F^0}{\partial T^0} = - S, \quad \frac{\partial F^0}{\partial V^0} = - p^0$$

gelten, folgt unmittelbar aus (73)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial V} &= -\frac{\varphi}{\Phi}\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c}\frac{\partial F^0}{\partial V^0}\frac{\partial V^0}{\partial V} = p^0\left(\frac{\varphi}{\Phi}\right)^4 = p, \\ \frac{\partial H}{\partial T} &= -\frac{\varphi}{\Phi}\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c}\frac{\partial F^0}{\partial T^0}\frac{\partial T^0}{\partial T} = S. \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Ferner ist wegen (65b)

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \varphi} &= -\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c\Phi}\left\{F^0 + \varphi\left[\frac{\partial F^0}{\partial V^0}\frac{\partial V^0}{\partial \varphi} + \frac{\partial F^0}{\partial T^0}\frac{\partial T^0}{\partial \varphi}\right]\right\} \\ &= -\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c\Phi}(F^0 + T^0 S - 3p^0 V^0) \\ &= -\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c\Phi}(E^0 - 3p^0 V^0) = -\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c} M, \end{aligned} \tag{75a}$$

also

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial \varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c} M \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \tag{76}$$

Nach (25) und (29) ist aber

$$K_x^g = - M \operatorname{grad} \varphi$$

der **Minkowskische** Vektor für die Gravitationskraft. Die x-Komponente dieser Kraft selbst ist

$$\mathfrak{K}_x^g = \frac{\sqrt{c^2-q^2}}{c} K_x^g,$$

folglich:

$$\frac{\partial H}{\partial x} = \mathfrak{K}_x^g. \tag{77}$$

Und schließlich findet man

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{q}_x} &= \frac{\mathfrak{q}_x}{c\sqrt{c^2-q^2}}\frac{\varphi}{\Phi}\left\{F^0 - \frac{(c^2-q^2)}{q}\left(\frac{\partial F^0}{\partial V^0}\frac{\partial V^0}{\partial q} + \frac{\partial F^0}{\partial T^0}\frac{\partial T^0}{\partial q}\right)\right\} \\ &= \frac{\mathfrak{q}_x}{c\sqrt{c^2-q^2}}\frac{\varphi}{\Phi}(F^0 + p^0 V^0 + T^0 S) \\ &= \frac{\mathfrak{q}_x}{c\sqrt{c^2-q^2}}\frac{\varphi}{\Phi}(E^0 + p^0 V^0). \end{aligned}$$

Nach (33), (36), (40) ist aber $\frac{\varphi}{\Phi} E^0$ die Ruhenergie des Körpers,

$\frac{\varphi}{\Phi} p^0 V^0$ gleich dem Produkt pV für unseren Körper in dessen Ruhsystem; also [1]), wenn $\mathfrak{G}$ seinen Impuls darstellt:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathfrak{q}_x} = \mathfrak{G}_x. \tag{78}$$

Nach (77) und (78) ist der Impulssatz

$$\mathfrak{K}^g = \frac{d\mathfrak{G}}{dt}$$

identisch mit den drei Gleichungen

$$\frac{\partial H}{\partial x} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \dot{x}}\right) = 0 \tag{79}$$

usw.

Die beiden Formeln (75) stellen aber zusammen mit diesen die Bedingungen für die Gültigkeit des Hamiltonschen Prinzips dar.

Dividiert man Gl. (75a) durch V, so findet man nach (74a)

$$\frac{\partial (H/V)}{\partial \varphi} = -\left(\frac{\varphi}{\Phi}\right)^3 \frac{M}{V^0}.$$

H/V ist dabei die auf die Volumeneinheit bezogene Hamiltonsche Funktion, und auf der rechten Seite steht die Dichte der schweren Masse für den Vergleichskörper. Gleichung (75a) enthält somit die von Mie geforderte Beziehung. Wäre sie hier ungültig, so gelangte man hier nicht zu den Gleichungen (77) und (79), welche in der Tat für den Energiesatz notwendig sind.

---

1) „Relativitätsprinzip" Formel XXVIII d.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 1. Februar 1917.)

Der Begriff des chemischen Elementes und die Erscheinung der Isotopie.

Von **K. Fajans.**

Einleitung [1]).

Bekanntlich ist der bis vor kurzem unumschränkt geltende Begriff des chemischen Elementes bereits um die Mitte des 17. Jahrhunderts (1661) von Robert Boyle aufgestellt worden. Trotz der gewaltigen Entwicklung, die die Chemie seit dieser Zeit erfahren hat, blieb die Boylesche Elementdefinition unverändert und bewies dadurch ihre große Zweckmäßigkeit. Nun hat die in den letzten Jahren entdeckte und näher untersuchte Erscheinung der Isotopie in die Lehre von den chemischen Elementen einige so überraschend neue Tatsachen hineingebracht, daß es erwünscht erscheint, das Verhältnis der letzteren zum bisherigen Elementbegriff zu untersuchen. Dies ist um so notwendiger, als über die zweckmäßige Auffassung der Isotopen Meinungsverschiedenheiten aufgetaucht sind, die auch den Inhalt des chemischen Elementbegriffes stark beeinflussen. Bei der großen Bedeutung, die dieser Begriff für die Chemie und dadurch für alle Naturwissenschaften besitzt, ist es natürlich unumgänglich, bald zu einer Verständigung darüber zu gelangen, was man künftig unter einem chemischen Element verstehen will. Der Verfasser glaubt die Erreichung dieses Zieles zu fördern, wenn er in der vorliegenden Abhandlung versucht, die neuen Tatsachen in ihrem Verhältnis zum Elementbegriff zu beleuchten.

Da über das neue Forschungsgebiet vor nicht langer Zeit vom Verfasser zusammenfassend ausführlich berichtet wurde [1]), werden hier nur die notwendigsten und die seit dieser Zeit hinzugekommenen Resultate näher besprochen, wegen aller sonstigen Einzelheiten wird jeweils auf den erwähnten Bericht verwiesen werden [2]).

---

1) Auf die folgenden öfters zitierten Abhandlungen wird durch Angabe der entsprechenden Nummern hingewiesen werden:

1. K. Fajans, Physik. Zeitschr. **16**, 456—486, 1915.
2. F. Paneth, Zeitschr. f. physik. Chem. **91**, 171—198, 1916.
3. K. Fajans u. M. Lembert, Zeitschr. f. anorg. Chem. **95**, 297, 1916.

2) Vgl. auch die zusammenfassenden Darstellungen F. Soddy, Chemie der Radioelemente, Leipzig 1914; F. Paneth, dieses Jahrbuch **11**, 451, 1914; O. Hönigschmid, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 1835, 1916.

I. Der Begriff des chemischen Elementes vor Entdeckung der Isotopie.

Unter einem chemischen Element versteht man seit Boyle einen Stoff, der durch keine bekannte physikalische oder chemische Methode in einfachere Stoffe zerlegt werden kann. Diese Definition knüpft unmittelbar an die Erfahrung an, sie besagt nicht, daß ein Element ein absolut unzerlegbarer, sondern ein zurzeit unzerlegter Stoff ist. Es ist deshalb wichtig, sich klar zu bleiben über die Mittel, die zu der bei den Elementen haltmachenden Zerlegung der Stoffe bis jetzt gedient haben.

Die allgemeinste Methode, ein kompliziertes Gebilde in seine Bestandteile zu zerlegen, beruht auf der Tatsache, daß fast jedes Element eine oder mehrere charakteristische Reaktionen aufweist, die auf der Schwerlöslichkeit seiner Verbindungen beruhen. Diese Reaktionen bilden einerseits die Grundlage der sogenannten qualitativen Analyse, andererseits ermöglichen sie die Trennung des betr. Elementes von allen anderen Elementen. Es gibt aber Elemente, vor allem die zur Gruppe der seltenen Erden gehörenden, die sich so sehr in ihren charakteristischen Reaktionen ähneln, daß ihre Trennung nur durch sehr langwierige fraktionierte Fällungen oder Kristallisationen ihrer Salze erzielt werden kann. Ist man mit Hilfe der erwähnten Methoden von einem komplizierten Gemisch zu einheitlichen chemischen Verbindungen gelangt, so versucht man sie weiter zu zerlegen entweder durch physikalische Hilfsmittel, wie starkes Erhitzen, elektrischen Strom, oder durch chemische Wechselwirkung mit anderen Stoffen.

Besondere Beachtung verdienen noch die Elemente der Argongruppe, die wegen ihrer chemischen Trägheit nur durch Anwendung von physikalisch-chemischen Methoden, wie fraktionierte Verflüssigung oder fraktionierte Destillation der verflüssigten Gase, voneinander getrennt werden können. Schließlich sei noch erwähnt, daß die aus spektroskopischen Gründen entstandene Frage, ob Helium ein einheitliches Element oder ein Gemisch vorstellt, dadurch im ersteren Sinne entschieden wurde, daß der Versuch, Helium durch fraktionierte Diffusion zu zerlegen, negativ ausfiel[1]).

Aus dieser Aufzählung sieht man, daß die Boylesche Definition irgendeine Beschränkung in der Wahl der zu benutzenden Zerlegungsmethoden nicht kennt, und dies ist selbstverständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, worin der Hauptwert des Elementbegriffes für

---

1) Literatur vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 5, S. 515, 1910.

die Chemie liegt. Die eminente Zweckmäßigkeit der Absonderung aus der kaum übersehbaren Schar von Stoffen einer begrenzten Zahl (am Ende des 19. Jahrh. betrug sie ungefähr 80) von weiter unzerlegten Individuen liegt in erster Linie darin, daß es dadurch möglich wurde, die Zusammensetzung aller materiellen Gebilde auf eine relativ kleine Zahl von Bestandteilen, Elementen, zurückzuführen.

Nach der qualitativen Seite erwies sich dabei als besonders zweckmäßig, anzugeben, welche von den bekannten Elementen in dem vorliegenden Gebilde zugegen sind, was durch Anwendung der bekannten Zerlegungsmethoden immer feststellbar ist. Bestimmt man noch die Menge jedes der vorgefundenen Elemente, so ist man auch über die quantitative Zusammensetzung des zu analysierenden Gebildes orientiert. Diese Art der Analyse erwies sich als vollkommen eindeutig.

Daraus erhellt schon, wie sinnwidrig es wäre, in die Boylesche Definition irgendeine Beschränkung in bezug auf die zu wählenden Zerlegungsmethoden einzuführen. Denn da man aus zwei Elementen oft mehrere Verbindungen und dazu noch eine unendlich lange Reihe verschieden zusammengesetzter Gemische herstellen kann, ist es von außerordentlich großer Wichtigkeit, alle zugänglichen Stoffe so weit als irgendwie möglich zu zerlegen, um ihre gemeinsamen Bestandteile aufzudecken und dadurch die Zusammensetzung der materiellen Welt auf eine möglichst kleine Zahl von Bestandteilen, Elementen, zurückführen zu können. Jede Methode, die zu diesem Ziele führen kann, ist deshalb von Wert.

Die oben beschriebene Art, die Zusammensetzung der Stoffe darzustellen, ist aber für viele Zwecke des Chemikers ungenügend, besonders wenn es sich um definierte chemische Verbindungen handelt. Hier erwies sich von außerordentlicher Wichtigkeit der Begriff des Verbindungsgewichtes eines Elementes, mit dessen Hilfe man die Zusammensetzung der Verbindungen auf Grund der Elementaranalyse statt durch unübersichtliche mehrstellige Zahlen durch einfache Formeln ausdrücken kann. Aber nicht nur für die Darstellung der Resultate der quantitativen Elementaranalyse, sondern auch zu ihrer Ausführung bedarf man in den meisten Fällen der Kenntnis der Verbindungsgewichte der Elemente: Man zerlegt nämlich gewöhnlich in der Praxis das zu analysierende Gebilde nicht in die Elemente selbst, sondern isoliert jedes einzelne in Form einer bestimmten Verbindung bekannter Zusammensetzung und kann dann mit Hilfe der Verbindungsgewichte aus dem Gewicht der Verbindung das des betr. Elementes ermitteln.

Diese wenigen Hinweise auf allgemein bekannte Verhältnisse werden genügen, um an folgende für unsere weiteren Erwägungen ganz besonders wichtige Tatsache zu erinnern: Die fundamentale Bedeutung und der Hauptzweck des Elementbegriffes für die Chemie liegt vor allem darin, daß dieser Begriff zusammen mit dem Begriff des Verbindungsgewichtes (Atomgewichtes) als Grundlage für eine erschöpfende qualitative und quantitative Analyse der Zusammensetzung der Stoffe dient. Diese Analyse bildet ihrerseits den Ausgangspunkt jeder Tätigkeit des Chemikers. Man muß diese Tatsache stets vor Augen haben, wenn man an eine Revision der Boyleschen Definition gehen will.

Worin der Hauptzweck des Elementbegriffes liegt, ersieht man übrigens sehr klar auch aus der allgemein üblichen Auffassung der Allotropieerscheinung bei Elementen. Weißer und roter Phosphor sind zwei unzerlegte Stoffe, die sich in ihren meisten Eigenschaften stark voneinander unterscheiden. Sie werden aber nicht als verschiedene Elemente (P' und P''), sondern als dasselbe Element (P) betrachtet. Der Grund dafür liegt darin, daß diese zwei Phosphormodifikationen bei Bildung von Verbindungen mit anderen Elementen nicht nur in gleichen Gewichtsverhältnissen reagieren, sondern daß dabei auch identische Verbindungen resultieren, so daß zur Darstellung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung aller von den beiden Modifikationen sich ableitenden Verbindungen die Annahme nur eines Elementes mit einem bestimmten Verbindungsgewicht genügt. Die Möglichkeit, die zwei Phosphormodifikationen ineinander überzuführen, steht damit im engsten Zusammenhang.

Um zu beweisen, daß ein neuer Stoff ein neues Element vorstellt, muß also vor allem gezeigt werden, daß er durch kein zugängliches Hilfsmittel in einfachere Bestandteile zerlegt werden kann und außerdem noch, daß seine Verbindungen aus keinem der bekannten Elemente gewonnen werden können. Das sind Merkmale, welche sich unmittelbar aus dem Zweck ableiten, zu welchem der Begriff des Elementes eingeführt wurde, sie sind deshalb ganz besonders wichtig und bilden die primären, fundamentalen Merkmale des Elementes.

In der Praxis des Chemikers spielen aber bei der Charakterisierung der Elemente eine große Rolle auch einige Merkmale, die mit den obigen fundamentalen in keinem direkten logischen Zusammenhang stehen. Das wichtigste dieser Merkmale gründet sich auf das Spektrum[1]). Die

1) Wir sprechen hier vom gewöhnlichen optischen Spektrum, nicht vom Röntgenspektrum.

hohe Bedeutung der Spektroskopie für die qualitative Elementaranalyse wurzelt in dem bis vor kurzem fast[1]) ausnahmslos geltenden Satz, daß jedes Element unter bestimmten Bedingungen ein charakteristisches Spektrum liefert, durch welches es sich von allen anderen Elementen unterscheidet. Trotzdem ist es nicht möglich, das Spektrum als Grundlage für einen den Zwecken des Chemikers dienenden Elementbegriff einzuführen, weil sich mit Hilfe der Spektroskopie allein keine erschöpfende Analyse der materiellen Welt ausführen läßt. Begegnen wir einem neuen Bandenspektrum, so wissen wir zunächst nicht, ob es einer Verbindung oder einem neuen Element zukommt, und ein neues kompliziertes Linienspektrum kann ebensogut einem neuen Element als einem Gemisch mehrerer neuer Elemente gehören, so daß wir zur vollständigen Elementaranalyse auf die Zerlegungsmethoden und zuletzt auf die obigen primären Merkmale angewiesen sind. Das Spektrum kann also nur als sekundäres Hilfsmerkmal des Elementes dienen, und man muß sich in jedem neuen Falle vergewissern, ob die mit seiner Hilfe gezogenen Schlüsse mit den primären Merkmalen in Einklang stehen. So kann z. B. der Satz, daß sich alle Elemente durch ihr Spektrum unterscheiden lassen, nur so lange als gültig angesehen werden, bis nicht erwiesen wird, daß es Stoffe gibt, die auf Grund der primären Merkmale als verschiedene Elemente angesehen werden müssen und die trotzdem das gleiche Spektrum zeigen, was logisch durchaus denkbar ist und, wie wir später sehen werden, für die Isotopen in der Tat zutrifft. Dasselbe gilt von anderen Hilfsmerkmalen, die sich fast auf jede Eigenschaft der Elemente gründen lassen.

Diese Unterscheidung der primären, fundamentalen und der sekundären Hilfsmerkmale ist von größter Bedeutung, wenn es sich um die Anwendung des Elementbegriffes auf die Isotopen handelt. Die in der Einleitung erwähnte Verschiedenheit der Meinungen über das Verhältnis der Isotopen zum Elementbegriff rührt nämlich in erster Linie daher, daß diejenigen Autoren, die die Isotopen als verschiedene Elemente auffassen, die primären fundamentalen Merkmale in den Vordergrund ihrer Betrachtungen stellen, während die anderen die sekundären Merkmale als die wichtigeren ansehen. Es wird deshalb vielleicht nicht überflüssig sein, wenn wir das oben Gesagte durch ein Beispiel erläutern. Wenn ein Chemiker über das

---

1) Als Ausnahme sei genannt, daß Ozon und Sauerstoff, also dasselbe Element, unter gleichen Umständen ein verschiedenes Absorptionsspektrum aufweisen. Vgl. H. Kayser, l. c. Bd. 3, S. 361, 1905.

Element Natrium spricht, so denkt er dabei in erster Linie an einen weichen metallischen Stoff, der auf Wasser geworfen das bekannte Verhalten zeigt, mit Chlor sich zu Kochsalz verbindet usw. Er denkt also an eine ganze Reihe von qualitativen Eigenschaften, die dem Stoff Natrium eigen sind. Fragt man ihn aber, weshalb er Natrium als Element bezeichnet, so wird er als Grund nicht die Tatsache angeben, daß das Natrium die aufgezählten Eigenschaften besitzt, denn diese Eigenschaften (sekundären Merkmale) könnten ja auch einem Gemisch oder einer Verbindung zukommen, sondern er wird einzig und allein die bisherigen ergebnislosen Versuche nennen, das Natrium in einfachere Bestandteile zu zerlegen (primäres Merkmal). Und er hält Natrium für ein von Kalium verschiedenes Element, weil es unmöglich ist, aus Natrium Kaliumchlorid oder aus Kalium Natriumchlorid herzustellen.

Zum Schluß wollen wir noch kurz auf den Begriff des chemischen Atoms eingehen. Dieser wurzelte ursprünglich nicht direkt in der Erfahrung wie der Elementbegriff, sondern ist von letzterem abgeleitet worden. Zusammen mit dem Molekelbegriff ermöglicht der Atombegriff dem Chemiker sich von der Zusammensetzung der Stoffe ein äußerst anschauliches Bild zu machen. Die Atome sind die kleinsten materiellen Teilchen, in welche ein elementarer Stoff zerlegt und aus denen er auch zusammengesetzt werden kann. Die Bildung der Verbindungen aus Elementen geht in der Weise vor sich, daß Atome der Elemente zu Molekeln der Verbindungen zusammentreten. Das aus der Erfahrung ableitbare Verbindungsgewicht gewinnt die anschauliche Bedeutung des relativen Gewichtes der Atome der verschiedenen Elemente.

Für den Chemiker sind alle Atome eines bestimmten Elementes untereinander gleich, und zwar aus folgendem Grunde: Man kann sich zwei Arten von Unterschieden zwischen den Atomen eines als Element geltenden Stoffes denken. Auf der einen Seite solche Unterschiede, die eine Trennung der verschiedenen Atome ermöglichen können, dann wird der betreffende Stoff in seine Bestandteile zerlegt und kann also nicht mehr als Element angesehen werden.

Auf der anderen Seite müssen wir aber in der Tat Unterschiede in einigen Eigenschaften der Atome eines Elementes annehmen. Zum Beispiel ist nach der kinetischen Gastheorie in einem bestimmten Augenblick die Geschwindigkeit der verschiedenen Atome in einem Gase in weiten Grenzen verschieden. Daß die Atome eines Radioelementes nicht alle in gleichem Zustande sich befinden, beweist die Tatsache, daß zwischen den Zeiten ihrer Umwandlung Jahrhunderte vergehen können.

Diese Unterschiede ermöglichen es jedoch nicht, eine Trennung der entsprechenden Atome herbeizuführen und sie beeinflussen den Hauptzweck, welchem der Element- und Atombegriff für den Chemiker dient, nämlich die Möglichkeit, die Zusammensetzung der Stoffe darzustellen, in keiner Weise. Denn trotz dieser Unterschiede wird der genannte Zweck durch Annahme nur eines Elementes und einer Atomart völlig erreicht.

Wir sehen also, daß der Atombegriff des Chemikers mit dem Elementbegriff aufs engste verbunden ist, und daß wir nur soviel Atomarten anzunehmen brauchen als verschiedene Elemente bekannt sind.

II. Allgemeines über das Verhältnis der Erscheinung der Isotopie zum Elementbegriff.

Die sogenannten isotopen Elemente, Isotopen, oder Glieder einer Plejade stellen unzerlegte Stoffe vor, die nach den bisherigen Erfahrungen ein völlig gleiches qualitativ chemisches, elektrochemisches und spektroskopisches Verhalten zeigen, aber doch voneinander unterschieden werden können. In den meisten Fällen der Isotopie liegen die experimentell nachweisbaren Unterschiede in den radioaktiven Eigenschaften dieser Stoffe, nämlich in der Art oder Geschwindigkeit ihrer Strahlen und besonders in der Lebensdauer.

In manchen anderen Fällen, wie bei den verschiedenen in wägbaren Mengen zugänglichen Bleiarten, handelt es sich um Verschiedenheiten im Verbindungsgewicht (Atomgewicht) [1], die in den bisher untersuchten Fällen 1,7 Einheiten des A.G. (206,0—207,7) erreichen. Wegen Einzelheiten sei auf (1) [2] verwiesen [3]. Hier sei nur ergänzend erwähnt, daß der von F. Soddy für das V.G. von Blei aus einem Thorit nach einer relativen Methode erhaltene Wert 207,74 neuerdings durch sorgfältige Versuche von O. Hönigschmid [4] bestätigt wurde [5]. Aus

1) Im folgenden werden wir Verbindungsgewicht bzw. Atomgewicht mit V.G. bzw. A.G. bezeichnen. Der Grund, weshalb beide Bezeichnungen gebraucht werden, wird später auf S. 348 erläutert werden.

2) S. 471—474.

3) Vgl. auch die neue Arbeit von Th. W. Richards u. Ch. Wadsworth, Journ. Americ. Chem. Soc. 38, 2613, 1916.

4) Zeitschr. f. Elektrochem. 23, 161, 1917.

5) Dadurch werden die in (1) S. 473—474 besprochenen Ansichten über die Unstabilität des Thorbleies hinfällig. Vgl. die Diskussion auf der Tagung der Bunsen-Gesellschaft, Zeitschr. f. Elektrochem. l. c. 164.

dem Uran- und Thorgehalt des Thorits konnte geschlossen werden, daß die betr. Bleiart ein Gemisch von Uranblei mit dem A.G. 206,0 und Thorblei mit A.G. 208,1 vorstellt.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß auch die radioaktiven Isotopen verschiedene Atomgewichte besitzen, und zwar betragen diese Unterschiede auf Grund der Theorie radioaktiver Umwandlungen bis zu 8 Einheiten. Doch konnte dies wegen der Kurzlebigkeit der meisten Radioelemente nur im Falle des Ioniums und Thoriums direkt bewiesen werden [1]).

Bei den stabilen Bleiarten sind radioaktive Eigenschaften bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Die bekannte Aktivität des Bleies aus Uranmineralien kommt nämlich nicht der Hauptsubstanz zu, sondern dem beigemengten Gliede der Bleiplejade Radium *D*, das mit der Halbwertszeit von 16 Jahren abklingt. Wir werden deshalb bei folgenden Betrachtungen zwei Klassen von Isotopen getrennt behandeln: einerseits die radioaktiven Isotopen, andererseits die nur durch das Atomgewicht und durch einige mit diesem in direktem Zusammenhang stehenden Eigenschaften unterscheidbaren isotopen Bleiarten. Für den Ionium-Thorium-Fall gelten natürlich die für beide Klassen gezogenen Folgerungen.

Um auf Grund der Betrachtungen des ersten Kapitels über den bisherigen Elementbegriff zu entscheiden, ob die Isotopen als verschiedene Elemente anzusehen sind, müssen wir fragen, ob ihre Unterscheidbarkeit sich nur auf den elementaren Zustand (wie bei den allotropen Formen) bezieht oder ob sie auch zu verschiedenen Verbindungen führen. Für die Bleiarten ist letzteres selbstverständlich zu bejahen, da die Verschiedenheit des Atomgewichts nichts anderes bedeutet, als daß die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen ungleich ist. Da weiterhin die radioaktiven Eigenschaften vom chemischen Bindungszustande der Atome unabhängig sind, bestehen die radioaktiven Unterschiede der Isotopen auch in ihren Verbindungen fort.

Wenn also der Elementbegriff bei der Anwendung auf die Isotopen seinen bisherigen Hauptzweck erfüllen soll, darf man die Isotopen nicht als dasselbe Element auffassen.

Wir haben bis jetzt die einzelnen Glieder einer Plejade als getrennt gegeben betrachtet. Nun ist aber der Weg, auf welchem man zu ihrer Isolierung frei von ihren Isotopen gelangt ist, ein zum Teil anderer gewesen als der bei den gewöhnlichen Elementen gangbare.

1) O. Hönigschmid u. St. Horovitz, Wien. Ber. **125** (IIa), 179, 1916.

indem in ersterem Falle von den besonderen radioaktiven Bildungsbedingungen jener Stoffe Gebrauch gemacht wurde. Würde man hier, wie es bei der Isolierung gewöhnlicher Elemente oft der Fall ist, von einem komplizierten Gemisch aller möglichen Elemente ausgehen, so würde man bei Anwendung der in der Chemie bis jetzt meistens üblichen Zerlegungs- und Trennungsmethoden nicht zu den einzelnen Isotopen gelangen, sondern zu ihren Gemischen, die wegen der gleichen chemischen Eigenschaften der Isotopen durch diese Methoden untrennbar sind.

Um solche Isotopengemische in ihre Bestandteile zerlegen zu können, würde man einiger physikalischer Methoden bedürfen, mit deren Hilfe die Isotopen dank ihrem verschiedenen A.G. trennbar sein müssen. Solche Methoden sind die Diffusion im Gaszustande, das Zentrifugieren, die elektromagnetische Analyse eines Kanalstrahlenbündels [1]). Prinzipiell könnte man also auch auf diesem Wege zu den einheitlichen Isotopen gelangen und müßte deshalb vom Standpunkte der Boyleschen Definition, die, wie wir bereits erwähnt haben, alle Zerlegungsmethoden gelten läßt, die Isotopen als verschiedene Elemente betrachten.

Durch den Umstand jedoch, daß die erwähnten physikalischen „Trennungsmethoden der Isotopen" bis jetzt noch kaum angewandt worden sind, stößt die konsequente Anwendung der ursprünglichen Form der Boyleschen Definition auf die Isotopen zurzeit noch auf gewisse Schwierigkeiten, die wir später ausführlich besprechen werden und deren Überwindung auf zwei verschiedenen Wegen versucht wurde: Der näherliegende Weg schließt sich dem obigen Gedankengang und der bisherigen Betrachtungsweise der Isotopen in der radioaktiven Literatur an. Die Isotopen werden dabei als verschiedene Elemente angesehen, und die erwähnten Schwierigkeiten werden umgangen durch eine kleine Änderung der Formulierung der Boyleschen Definition. Man gelangt so zu einer Elementdefinition, die zuerst in einer Abhandlung von K. Fajans u. M. Lembert (3) vorgeschlagen wurde und die in der vorliegenden Arbeit näher begründet wird.

In einer völlig anderen Weise versuchen diejenigen Autoren das Verhältnis der Isotopieerscheinung zum Elementbegriff zu klären, die die Isotopen nicht als verschiedene Elemente auffassen möchten, sondern von isotopen Arten oder isotopen Atomen desselben chemischen Elementes sprechen [2]). Ausführlich hat diesen Standpunkt

1) Vgl. auch F. Skaupy, Ber. d. D. physik. Ges. 18, 231, 1916.

2) (2); G. v. Hevesy u. F. Paneth, Physik. Zeitschr. 17, 6, 1916;

F. Paneth (2) zu begründen versucht und kommt dabei sogar zu dem Resultat, daß dies der einzig gangbare Weg sei, weil die Betrachtung der Isotopen als verschiedene Elemente nach seiner Ansicht zu einer völligen Entwertung des Elementbegriffes für die Chemie führt. Würde letztere Ansicht den einzigen Grund für die Betrachtung der Isotopen, als dasselbe Element bilden, so wäre diese Betrachtungsweise ohne weiteres hinfällig, denn wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, stößt die Betrachtung der Isotopen als verschiedene Elemente auf keine prinzipiellen Schwierigkeiten, wenn man die von Fajans u. Lembert vorgeschlagene Definition des Elementes akzeptiert.

Die Neigung, die Isotopen nicht als verschiedene, sondern als dasselbe Element zu betrachten, hat jedoch noch andere, tiefer liegende Gründe. Die Isotopen stimmen in einer ganzen Reihe von Eigenschaften so nahe überein, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, darin auch nur die geringsten Unterschiede nachzuweisen, und zwar handelt es sich dabei um Eigenschaften, die immer als besonders charakteristisch für ein Element galten, wie z. B. das Verhalten in dem üblichen Gang der qualitativen Analyse, das sichtbare und ultraviolette Spektrum, die molare Löslichkeit der Salze, das elektrochemische Normalpotential. Für einen qualitativ arbeitenden Chemiker oder für einen Spektroskopiker existiert überhaupt kein Unterschied zwischen den Isotopen, letztere scheinen ihm in der Tat ein und dasselbe Element zu sein. Ja noch mehr läßt sich zugunsten einer solchen Auffassung anführen. Ein homogenes Gemisch der Isotopen ist, wie wir sahen, nur durch die genannten, in der Praxis des Chemikers bis jetzt kaum gebrauchten physikalischen Methoden trennbar. Sonst ist es unzerlegbar, verhält sich also wie ein einheitliches Element. Und da ein solches Gemisch in den soeben erwähnten charakteristischen Eigenschaften mit den reinen Komponenten übereinstimmt, erscheint uns auch dieses Gemisch wiederum als das gleiche Element. Die Betrachtung dieser Stoffe wäre danach eine überaus einfache.

Dazu kommt noch folgendes. Wie schon im ersten Kapitel hervorgehoben wurde, sind wir gewohnt, wenn wir von einem bestimmten Element sprechen, damit eine Vorstellung einer ganzen Reihe von Eigenschaften des Elementes zu verbinden, die in der betr. Zusammenstellung nur ihm und keinem anderen Element zukommen. Und da es sich dabei meistens um Eigenschaften handelt, die bei den Isotopen

---

O. Hönigschmid, Ber. d. D. chem. Ges. **49**, 1861, 1916; W. D. Harkins u. R. E. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 186, 1916; F. Skaupy l. c.

gleich sind, entspräche es dieser Gewohnheit bei oberflächlicher Betrachtung besser, wenn wir die Isotopen als das gleiche Element und nicht als verschiedene Elemente ansehen würden [1]).

Nun ist aber zu bedenken, daß der Elementbegriff bis jetzt seinem Zweck deshalb so vortrefflich entsprochen hat, weil das Element die Grenze der analytischen Kunst des Chemikers bildete in bezug sowohl auf die Zerlegungsmöglichkeit als auch auf die Unterscheidungsmöglichkeit. Wenn man jetzt von den soeben erwähnten Erwägungen ausgehend sich entschließen wollte, unterscheidbare Stoffe als dasselbe Element anzusehen und sogar Isotopengemische als Elemente zu betrachten, so müßte man zum erstenmal seit Boyle Beschränkungen einführen für die Auswahl sowohl der Zerlegungsmethoden als auch der Unterscheidungsmerkmale, die zur Beurteilung der Frage, ob man es mit einem neuen Element zu tun hat oder nicht, herangezogen werden dürfen.

Man wird die Einführung einer solchen Beschränkung der Unterscheidungsmerkmale vom Standpunkte des oft genannten Zweckes des Elementbegriffes nur dann für zulässig halten können, wenn die Eigenschaften, in denen sich die Isotopen unterscheiden, für den Chemiker keine oder nur ganz nebensächliche Bedeutung haben, und er auf Grund der gemeinsamen Eigenschaften der Isotopen zu einer für seine Bedürfnisse genügenden Kenntnis der Zusammensetzung aller Stoffe gelangen kann. Fernerhin wird man aus logischen Gründen die ganze Auffassung nur dann für stichhaltig ansehen können, wenn sich die Einführung in die Boylesche Definition einer Beschränkung für die Auswahl der anzuwendenden Zerlegungsmethoden widerspruchsfrei durchführen läßt.

Aus dem Obigen ergeben sich folgende Hauptmomente unserer folgenden Betrachtungen. Wir werden einerseits untersuchen, ob die Unterscheidungsmerkmale der Isotopen, nämlich die radioaktiven Eigenschaften [2]) und das Atomgewicht, für den Chemiker in der Tat nur eine nebensächliche Bedeutung haben. Andererseits müssen wir prüfen, ob bei Betrachtung der Isotopen als dasselbe Element das Hauptmerkmal der Boyleschen Definition, nämlich die Unzerlegbarkeit, sich aufrecht

---

1) Weitere Gründe vgl. (2).

2) Zur Begründung der Auffassung der Isotopen als dasselbe Element wurde u. a. die Behauptung aufgestellt, daß beim Arbeiten mit Radioelementen deren radioaktive Eigenschaften nur für den Physiker, nicht aber für den Chemiker von Bedeutung sind.

erhalten läßt. Wir werden diese beiden Fragen verneinen müssen. Die weitere Aufgabe besteht dann darin, zu zeigen, welche Umgestaltung der Elementbegriff erfahren müßte, wenn man die Isotopen als dasselbe Element ansehen wollte, und in welcher Weise sich die andere Möglichkeit, nämlich die Betrachtung der Isotopen als verschiedene Elemente, durchführen läßt.

III. Die Bedeutung der radioaktiven Eigenschaften der Elemente für die Chemie.

Die radioaktiven Umwandlungen haben in der Praxis des Chemikers eine besonders große Bedeutung gewonnen, weil wir durch sie zu einer überaus empfindlichen und fruchtbaren Methode zur Entdeckung und Erkennung von Elementen gelangt sind. Bekanntlich hat dabei eine führende Rolle das Postulat der Umwandlungstheorie gespielt, daß die Umwandlung jedes einheitlichen Radioelementes dem einfachen logarithmischen Zeitgesetz monomolekularer chemischer Reaktionen gehorcht. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit von allen äußeren Einflüssen unabhängig ist, wurde sie bzw. die Umwandlungskonstante oder auch die Halbwertszeit zu einer besonders charakteristischen und wichtigen Eigenschaft eines Radioelementes. Jedesmal, wenn die Umwandlung einer radioaktiven Substanz einen komplizierteren Verlauf zeigte als dem genannten Zeitgesetz entspricht, konnte man diese Substanz durch physikalische oder chemische Methoden, oft unter Benutzung der genetischen Beziehungen der Radioelemente, in zwei oder mehrere Bestandteile zerlegen, deren Umwandlung dem einfachen logarithmischen Zeitgesetz gehorcht.

Während also eine Abweichung vom einfachen logarithmischen Gesetz ein genügendes Kriterium für die zusammengesetzte Natur einer radioaktiven Substanz bildet, ist das Befolgen dieses Gesetzes kein genügender Beweis dafür, daß ein einheitliches Radioelement vorliegt. Denn die Umwandlung eines im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Gemisches zweier in direkter genetischer Beziehung stehenden Radioelemente, von denen das Mutterelement beträchtlich langsamer als das Tochterelement zerfällt, gehorcht ebenfalls mit großer Genauigkeit einem einfachen logarithmischen Zeitgesetz. Ein solches Gemisch läßt sich aber immer, soweit das Tochterelement nicht zu kurzlebig ist, durch physikalische[1]) oder chemische Methoden in die Bestandteile zerlegen[2]).

1) Die Methode des radioaktiven Rückstoßes ist auch dazu zu rechnen.

2) Wie aus den radioaktiven Verschiebungssätzen (1) S. 466 folgt, sind benachbarte Glieder einer Umwandlungsreihe niemals isotop.

Man sieht aus dem Obigen, daß der Weg zur Entdeckung neuer Elemente in der Radiochemie im Prinzip derselbe war wie in der übrigen Chemie: man versuchte alle zugänglichen radioaktiven Substanzen durch physikalische und chemische Methoden zu zerlegen. Der Hauptunterschied lag in der Methode der Prüfung, ob eine Trennung gelungen ist. Während man bei den gewöhnlichen Elementen nach der erfolgten Trennungsoperation die Spaltstücke auf Verschiedenheiten von Eigenschaften, wie Spektrum, Siedepunkt, Löslichkeit usw., prüft, suchte man bei den radioaktiven Substanzen in erster Linie Verschiedenheiten der radioaktiven Eigenschaften, vor allem der Lebensdauer (Halbwertszeit) festzustellen. Da also der Begriff der Lebensdauer eine so große Rolle bei der Erkennung und Charakterisierung neuer Radioelemente spielt, ist er für den analytischen Chemiker von hervorragender Bedeutung, denn zu den Aufgaben des letzteren gehört ja nicht nur die Ausführung von Trennungsoperationen, sondern auch die Prüfung ihres Erfolges, für welche der Feststellung der Halbwertszeit bei radioaktiven Substanzen mindestens die Bedeutung zukommt, wie der Untersuchung des Spektrums bei gewöhnlichen Stoffen. Daß auch die quantitative Analyse der Radioelemente auf Messung der Intensität ihrer Strahlung beruht, braucht hier nur erwähnt zu werden.

Diese Bedeutung der radioaktiven Eigenschaften für die analytische Chemie ermöglicht uns auf etwas andere Weise, als auf S. 321 geschehen ist, die Antwort auf die Frage zu geben, ob die Verschiedenheit der radioaktiven Eigenschaften der Isotopen einen genügenden Grund für den Chemiker bildet, letztere als verschiedene Elemente anzusehen. Denn auch in chemischen Verbindungen, z. B. in Chloriden, die man durch Auflösen der aktiven Niederschläge in Salzsäure gewinnt, können wir die Anwesenheit der Isotopen Thorium B und Radium B nur durch ihre radioaktiven Eigenschaften feststellen, und erkennen aus der Verschiedenheit dieser Eigenschaften auch sofort die Verschiedenheit der Bestandteile dieser Chloride, so daß wir zur Darstellung ihrer Zusammensetzung außer dem Element Chlor noch zwei andere Elemente brauchen.

Die letzte Überlegung genügt, um zu zeigen, daß die in radioaktiver Hinsicht verschiedenen Isotopen für den Chemiker verschiedene Elemente vorstellen. Trotzdem wollen wir zeigen, daß die radioaktiven Eigenschaften, und speziell die Lebensdauer der Radioelemente, für den Chemiker außer bei analytischen Arbeiten noch aus anderen Gründen eine sehr hohe Bedeutung haben, und zwar zugleich in praktischer wie in theoretischer Hinsicht.

Betrachten wir z. B. die Wismutplejade und vergleichen zwei ihrer

Glieder, nämlich das gewöhnliche Wismut mit dem A.G. 208 und das Radium C_1 (A.G. 214). Das erstere ist jedenfalls ein sehr stabiles Element, da es selbst geologische Epochen überdauert. Es ist deshalb dem Chemiker fast in beliebigen Quantitäten zugängig, und er kann mit einer einmal beschafften Menge so lange er will die verschiedensten Untersuchungen ausführen. Das Radium C_1 dagegen ist ein Stoff, dessen Halbwertszeit 19,5 Minuten beträgt. Es kann aus diesem Grunde natürlich nur in unwägbaren Mengen gewonnen werden, kann nur durch radioaktive Methoden nachgewiesen werden, und wenn der Chemiker mit ihm einen Versuch anstellen will, muß er sich sehr beeilen, denn nach ein paar Stunden ist von seinem Vorrat an Radium C_1 nichts mehr geblieben. Kann man nun wirklich behaupten, daß die Lebensdauer für den Chemiker eine unwesentliche Eigenschaft ist, wenn von ihr fast sein ganzes Verhalten beim Experimentieren mit dem betr. Stoffe abhängt?

Nun könnte man ja einwenden, daß so kurzlebige Elemente für den Chemiker überhaupt keine Bedeutung besitzen, weil er sie ja nicht in Mengen gewinnen kann, die für gewöhnliche chemische Methoden zugänglich sind und weil sie ihm ja sowieso nichts Neues offenbaren können, da ja z. B. Radium C_1 dank seiner Isotopie mit Wismut dem letzteren in seinem chemischen Verhalten völlig gleicht.

Darauf ist vor allem zu entgegnen, daß es mehrere Plejaden gibt, deren charakteristische chemische und spektroskopische Eigenschaften wir nur aus dem Studium von mehr oder weniger kurzlebigen Radioelementen kennen lernen können. Alle Glieder der Brevium-, Aktinium-, Radium-, Emanation- und der Poloniumplejade sind so kurzlebig und kommen deshalb nur in so geringen Konzentrationen in der Natur vor, daß sie nur mit Hilfe der radioaktiven Methoden entdeckt werden konnten. Und selbst wenn es nicht gelingt, solche Elemente in reinem Zustande zu gewinnen, was heute noch für alle Glieder der Brevium-, Aktinium- und Poloniumplejade gilt, kann man, wie das Studium der isotopen Elemente bewiesen hat[1]), aus dem Verhalten, das diese nur in winzigen Mengen zugänglichen Elemente bei chemischen Reaktionen anderer Elemente zeigen, Schlüsse auf ihre wahre chemische Natur ziehen.

Weiterhin hat gerade die Tatsache der Isotopie das Interesse des Chemikers und Physikers für diese kurzlebigen Stoffe nicht vermindert,

1) Vgl. K. Fajans u. P. Beer, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 3486, 1913; F. Paneth, dieses Jahrbuch **11**, 451, 1914.

sondern vergrößert, denn sie ermöglichte ihnen ein neues Forschungsgebiet zu betreten, nämlich das Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Materie in unendlich dünnen Schichten und bei unendlich kleinen Konzentrationen. Die Zugehörigkeit des Bleies und des Radium *B* zur selben Plejade bedeutet ja, daß *RaB*, wenn es in wägbaren Quantitäten zugänglich wäre, dasselbe qualitativ-chemische Verhalten zeigen würde wie Blei. Da es nun aber dank der Kurzlebigkeit und der damit verknüpften radioaktiven Eigenschaften des *RaB* möglich ist, sein Verhalten in Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-14} Mol pro Liter zu studieren, so kann man jetzt die früher unzugängliche Frage untersuchen, wie sich Blei in diesen winzigen Konzentrationen verhalten würde. Zur Ermöglichung dieses Studiums ist die verschiedene Lebensdauer des Bleies und des Radium *B*, d. h. ihre Verschiedenheit, genau so wichtig wie die Gleichheit ihrer qualitativ-chemischen Eigenschaften.

Bisher sprachen wir über die Rolle, welche die radioaktiven Eigenschaften, speziell die Lebensdauer der Elemente, bei den experimentellen Arbeiten des Chemikers spielt. Aber wenn man auch darüber hinaus einen Blick in das theoretische System der Chemie wirft, wird man dem Begriff der Lebensdauer einige Bedeutung nicht absprechen können.

Wir wissen jetzt, daß das Vorhandensein einer freien Stelle im periodischen System nicht unbedingt die Möglichkeit in sich schließt, daß wir das betr. Element kennen lernen werden. Denn dazu muß wenigstens ein Glied der betr. Plejade für unsere Methoden langlebig genug sein. Existieren weiterhin mehrere Elemente in einer Plejade, so wird der Chemiker die langlebigeren eher entdecken können, und da die Lebensdauer der Isotopen mit ihrem Atomgewicht in Zusammenhang steht[1]), wird es wiederum von der Lebensdauer der Elemente abhängen, welches Atomgewicht der uns bekannte Repräsentant einer Plejade aufweist. Es ist deshalb keine zu kühne Spekulation, wenn man die Vermutung aufstellt[2]), daß die Regelmäßigkeiten und Anomalien, die die Atomgewichte im periodischen System zeigen, mit der Lebensdauer der Elemente zusammenhängen.

Die obigen Ausführungen sind wohl durchaus genügend, um unzweideutig zu beweisen, daß die Lebensdauer der Elemente nicht nur für den Radiologen, sondern für den Chemiker über-

1) (1) S. 470.
2) (1) S. 483.

haupt von überaus großer Bedeutung ist und daß sie keineswegs ein nebensächliches Charakteristikum eines Elementes vorstellt, sondern mit zu den wichtigsten gehört, denn von ihr hängt in erster Linie das Sein oder Nichtsein des Elementes für den Chemiker ab. Es heißt auf die neuen Erkenntnisse, die die Chemie der radioaktiven Forschung verdankt, keine Rücksicht nehmen, wenn man zwei Stoffe wie Wismut und Radium C_1 als dasselbe Element ansieht.

Natürlich wäre es verkehrt, wenn man den neuen Erkenntnissen zuliebe den Begriff des Elementes in einer Weise ändern müßte, daß er seine bisherige Bedeutung verlieren würde. Daß dies aber keineswegs nötig ist und daß sogar nur bei Betrachtungen der Isotopen als verschiedene Elemente der bisherige Elementbegriff aufrechterhalten werden kann, wird die folgende Diskussion zeigen, in der wir uns nicht mehr radioaktiven, sondern gewöhnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften zuwenden werden. Als Beispiel werden uns dabei die isotopen Bleiarten dienen.

IV. Trennbarkeit der Isotopen.

Wie schon im Kapitel II auseinandergesetzt wurde, muß in die Elementdefinition eine Einschränkung für die Auswahl der zulässigen Zerlegungsmethoden eingeführt werden, falls man die Isotopen als dasselbe Element betrachten will. Gegen eine derartige Einschränkung bestehen vom Standpunkte dessen, was im ersten Kapitel über den Zweck des Elementbegriffes gesagt wurde, von vornherein die größten Bedenken. Doch wollen wir in diesem Kapitel die Frage der Zweckmäßigkeit außer acht lassen, da sie an anderen Stellen der Abhandlung noch genauer untersucht werden soll. Hier werden wir nur von rein logischem Standpunkte betrachten, ob sich eine derartige Einschränkung eindeutig und konsequent durchführen läßt.

Wir werden dabei annehmen, daß die Isotopen bzw. ihre einander entsprechenden Verbindungen in allen denjenigen Eigenschaften, die als Grundlage der in der Praxis des Chemikers meistens üblichen Trennungsmethoden, wie Fällung oder Kristallisation der Salze, Elektrolyse, Verdampfung usw., gleich sind, so daß eine Trennung eines homogenen Gemisches zweier Isotopen mit Hilfe dieser Methoden nicht möglich ist [1]).

Auch in diesem Falle wäre aber ein solches Gemisch nicht absolut

1) Später werden wir sehen, daß diese Voraussetzung kaum streng gilt, wohl aber mit sehr großer Annäherung.

unzerlegbar, denn, wie bereits erwähnt wurde, gibt es Methoden, die unzweifelhaft eine Trennung der Isotopen möglich machen müssen, nämlich solche, die sich auf die Unterschiede der Masse der Isotopen gründen lassen. Es gehören zu diesen Trennungsmethoden der Isotopen die Diffusion im Gaszustande, deren Geschwindigkeit ja in erster Linie vom Molekulargewicht des Gases abhängt, dann das Zentrifugieren im Gaszustande oder in Lösungen, weiterhin die elektromagnetische Analyse eines Kanalstrahlenbündels. Die erste und dritte Methode scheint ja im Falle des Neons und Metaneons bereits zur Entdeckung eines Isotopiefalles geführt zu haben[1]).

Nun handelt es sich bei allen erwähnten Zerlegungsmethoden der Isotopen um rein physikalische Verfahren. Man könnte deshalb versuchen, die erwähnte nötige Einschränkung in der Weise einzuführen, daß man unter den überhaupt möglichen Zerlegungsmethoden physikalische und chemische unterscheidet und nur letztere in der Elementdefinition berücksichtigt[2]).

Ein Blick auf die S. 315 gegebene Aufzählung der bis jetzt gebräuchlichen Zerlegungs- und Trennungsmethoden zeigt aber, daß es nicht möglich ist, eine solche Unterscheidung von physikalischen und chemischen Zerlegungsmethoden scharf durchzuführen. Denn es gibt zwar darunter einerseits Methoden, die auf chemischen Reaktionen beruhen, andrerseits solche, die rein physikalisch sind, wie die auch im Falle des Heliums bereits benutzte Diffusion im Gaszustande. Dazwischen sieht man aber Methoden, wie die Zerlegung durch Hitze oder elektrischen Strom, Destillation usw., bei welchen die Beantwortung der Frage, ob sie physikalisch, chemisch oder physikalisch-chemisch sind, durchaus Ansichtssache ist. Eine eindeutige Entscheidung ist aus dem einfachen Grunde nicht möglich, weil es ja überhaupt keine scharfe Grenze zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen gibt. Übrigens führt auch jede sogenannte chemische Zerlegungsmethode, z. B. die Fällung der Salze aus Lösungen, letzten Endes zur Bildung von mindestens zwei Phasen, die durch

1) (1) S. 482.

2) Dieser Weg wird in der Tat von Paneth (2) beschritten, der folgende Definition vorschlägt: Ein Element ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann. Stoffe, die dieser Definition genügen, gelten als ein und dasselbe Element, wenn sie, einmal miteinander gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können.

eine physikalische (mechanische) Operation voneinander getrennt werden müssen.

Nun könnte man ja auf die strenge theoretische Scheidung verzichten und mehr praktische Gesichtspunkte in den Vordergrund stellen, d. h. unter chemischen Verfahren diejenigen verstehen, denen sich der Chemiker meistens und in seiner üblichen analytischen Tätigkeit bedient. Zu diesem Verfahren gehörte bis jetzt[1]), wenigstens bei Isolierung neuer Elemente[2]), keine der drei erwähnten physikalischen Trennungsmethoden, da sie zum Teil schwierig ausführbar sind und weil ja meistens andere Methoden viel leistungsfähiger waren.

Es kann ja allerdings keinem Zweifel unterliegen, daß gerade die Bedürfnisse der Isotopenforschung zur Ausbildung jener physikalischen Methoden führen müssen[3]), und es ist auch möglich, daß neue einfachere Verfahren gefunden werden. Diese Methoden werden bei denjenigen Chemikern, die sich der Erforschung der Isotopie widmen, ebenso üblich sein, wie die Verfahren zur Trennung seltener Erden bei den mit diesen Stoffen beschäftigten Forschern.

Trotzdem wird aber der Chemiker für die Bearbeitung seiner meisten Probleme ein homogenes Isotopengemisch auch fernerhin ebenso gern heranziehen als einheitliche Elemente und wird dabei das Bedürfnis empfinden, ein solches Gemisch als Element zu behandeln. In wie einfacher Weise man diesem unbestreitbaren Bedürfnis auch in dem Falle entsprechen kann, wenn man die Isotopen als verschiedene Elemente betrachtet, werden wir später sehen. Jetzt wollen wir aber zeigen, daß man auf einen inneren Widerspruch stößt, der für die ganze Auffassung verhängnisvoll ist, wenn man die Isotopen als dasselbe Element ansehen will und die dann nötige Scheidung der Trennungsmethoden durch Heranziehung des angedeuteten praktischen Gesichtspunktes durchzuführen versucht.

Denken wir uns nämlich bei der Schmelztemperatur des Bleies flüssiges Blei mit dem Atomgewicht 206 neben festem Blei mit dem Atomgewicht 207. Auch wenn die Schmelzpunkte der zwei Bleie völlig gleich sind, ist ein solches System nicht im Gleichgewicht, sondern es wird zwischen der festen und flüssigen Phase so lange ein Austausch der Atome der beiden Bleie stattfinden, bis die Zusammensetzung beider

1) Mit Ausnahme des resultatlosen Versuches, das Helium zu zerlegen.

2) Für andere Zwecke ist das Zentrifugieren natürlich eine sehr übliche Operation.

3) Dahinzielende Versuche sind in diesem Laboratorium nur für die Zeit des Krieges unterbrochen worden.

Phasen gleich ist. Da aber dieser Austausch wegen der Langsamkeit der Diffusion im festen Zustande viel Zeit beansprucht, kann das beschriebene System experimentell unschwer realisiert werden[1]). Nun besteht dieses System offenbar nur aus einem Element, wenn man die Isotopen als dasselbe Element auffaßt. Und doch genügt die einfachste Operation, die ein Chemiker überhaupt gebrauchen kann und die einen integrierenden Bestandteil fast aller chemischen Zerlegungsmethoden bildet, nämlich die Trennung der festen von der flüssigen Phase, um dieses System in zwei verschiedene Bestandteile zu zerlegen[2]). Das Kriterium der Unzerlegbarkeit, das ja bis jetzt die Grundlage der Elementdefinition gebildet hat, versagt in diesem Falle also auch dann, wenn wir die allereinfachsten Zerlegungsmethoden des Chemikers in Betracht ziehen. Es wäre also nicht nur eine gänzliche Änderung der bisherigen elementarsten Vorstellungen der Chemiker nötig, wenn sie ein z. B. durch Filtration in zwei verschiedene Bestandteile zerlegbares System als aus einem Element bestehend ansehen sollten, sondern man müßte das Kriterium der Unzerlegbarkeit aus der Elementdefinition überhaupt fortlassen, wenn man die Isotopen als dasselbe Element ansehen wollte.

V. Die nichtradioaktiven Eigenschaften der Isotopen.

1. Allgemeines.

Die Ausführungen des letzten Kapitels zeigen, daß man die Boylesche Elementdefinition, die die Unzerlegbarkeit als Hauptmerkmal enthält, aufgeben muß, wenn man die Isotopen als dasselbe Element betrachten will. An und für sich wäre das kein genügender Grund, um eine solche Betrachtungsweise von vornherein zu mißbilligen, wenn sich nur mit ihr die Erreichung des öfters genannten Hauptzweckes des Elementenbegriffes vereinigen ließe. Es interessiert uns also in erster Linie die Frage, ob es möglich ist, zu einer für die Bedürfnisse des Chemikers genügenden Kenntnis der Zusammensetzung aller Stoffe zu gelangen, ohne auf die Unterschiede in den Eigenschaften der Isotopen Rücksicht zu nehmen.

1) Vgl. die analogen Verhältnisse bei G. v. Hevesy, Physik. Zeitschr. **16**, 52, 1915.

2) Das gilt für jedes heterogene, nicht im Gleichgewicht befindliche Gemisch der Isotopen; nur wenn sie ein homogenes oder im Gleichgewicht befindliches heterogenes System bilden, sind sie durch die üblichen chemischen Methoden untrennbar.

Für die radioaktiven Eigenschaften der Isotopen mußten wir diese Frage im Kapitel III verneinen, weil ja die kurzlebigen Radicelemente ohne Zuhilfenahme ihrer radioaktiven Eigenschaften als Erkennungsmittel überhaupt für uns nicht existieren. Jetzt wollen wir dieselbe Frage für die Unterschiede in den nichtradioaktiven Eigenschaften der Isotopen untersuchen.

Solche Unterschiede sind bei den verschiedenen Bleiarten bisher nach drei voneinander unabhängigen Methoden nachgewiesen worden, die aber alle auf den Vergleich des Gewichtes gleicher Anzahl von Atomen der isotopen Bleie hinauskommen.

Die erste Methode ist die der direkten Atomgewichtsbestimmung.

Als zweite Methode sei die Dichtebestimmung der festen Metalle genannt. F. Soddy[1]) hat zuerst einen Versuch nach dieser Richtung ausgeführt, näher wurde diese Frage neuerdings von Th. W. Richards und Ch. Wadsworth[2]) untersucht. Sie bestimmten für drei verschiedene Bleiarten, nämlich für Blei aus norwegischem Cleveit (Pb'), aus australischer Pechblende (Pb'') und für gewöhnliches Blei (Pb), das Atomgewicht und die Dichte des Metalls (bei 19,94⁰) und berechneten daraus $\left(\frac{\text{A.G.}}{\text{Dichte}}\right)$ das Atomvolumen, wobei sich folgende Resultate ergaben:

	Pb'	Pb''	Pb
Atomgewicht. .	206,085	206,34	207,20
Dichte.	11,273	11,288	11,337
Atomvolumen .	18,281	18,280	18,276

Die Dichten der Isotopen sind also verschieden, und zwar sind sie genau proportional dem Atomgewichte, da die Atomvolumina innerhalb der Versuchsfehler die gleichen Werte zeigen.

Schließlich wurden bei der dritten von Fajans u. M. Lembert (3) ausgearbeiteten Methode die spezifischen Gewichte der gesättigten Lösungen isotoper Bleinitrate verglichen und es ergab sich

$$\text{für } \overset{207,20}{Pb}(NO_3)_2\ ^{3)}\ 1{,}44450 \text{ und für } \overset{206,64}{Pb}(NO_3)_2\ 1{,}44359.$$

Auf Grund dieser Resultate konnte berechnet werden, daß die Voraus-

1) Nature **94**, 615, 1915.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 221, 1658, 1916.

3) Bei den Bleiarten mit verschiedenem V.G. werden wir den Wert des letzteren über dem Symbol Pb angeben.

setzung der Methode, nämlich die gleiche molare Zusammensetzung der gesättigten Lösungen der isotopen Salze, in dem untersuchten Falle bis zu der Genauigkeit von $^7/_{100}$ Promille gültig ist.

Wir sehen also, daß man bei Isotopen zwei Klassen von Eigenschaften unterscheiden muß. Auf der einen Seite haben wir neben dem Verhalten in der qualitativen Analyse und den spektroskopischen Eigenschaften das Atomvolumen (und höchstwahrscheinlich das Molekularvolumen der Verbindungen), die molare Löslichkeit und nach den früheren Erfahrungen [1]) auch noch das elektrochemische Normalpotential [2]), die Diffusionsgeschwindigkeit in Lösungen [3]), die magnetische Suszeptibilität. Diese Eigenschaften sind für alle Glieder einer Plejade, für den ganzen Bleitypus, mit großer Annäherung gleich, und wir können sie deshalb als Plejaden- oder Typuseigenschaften oder auch als kolligative Eigenschaften der Isotopen bezeichnen.

Auf der anderen Seite sehen wir dagegen außer den radioaktiven Eigenschaften das Atomgewicht, die Dichte (wohl in allen Aggregatzuständen und bei allen Verbindungen), die Dichte der gesättigten Lösungen, die in Grammen pro Liter ausgedrückte Löslichkeit der Salze usw. Diese Eigenschaften haben für jedes Glied einer Plejade und für jedes Gemisch der Isotopen, für jede Bleiart, einen anderen Wert und man kann sie deshalb Arteigenschaften nennen.

2. Arteigenschaften.

Von den Arteigenschaften ist das Atomgewicht für den Chemiker bei weitem die wichtigste. Noch vor kurzem wäre es natürlich vollkommen unnötig gewesen, sich über die Bedeutung des Atomgewichtes auszulassen, das Bestehen einer internationalen Atomgewichtskommission beweist genügend, welche Wichtigkeit die Chemiker dieser Eigenschaft beigemessen haben. Im jetzigen Augenblick, wo die neuen Entdeckungen manche tiefeingewurzelte Ansicht zu Fall gebracht haben, mag es jedoch nicht überflüssig sein, kurz bei diesem Gegenstand zu verweilen, um eine zu weitgehende Unterschätzung des Bisherigen zu verhüten.

---

1) Vgl. (1) S. 480—482.

2) G. v. Hevesy u. F. Paneth, Wien. Ber. **124** (IIa), 381, 1915.

3) A. a. O. und H. Lachs, M. Nadratowska u. L. Wertenstein, Ber. d. Warschauer wiss. Ges. **9**, 652, 1916.

Seit der Entdeckung der Isotopie und der Untersuchung der Röntgenspektra hat das Atomgewicht unzweifelhaft einen Teil der ihm bis dahin zugeschriebenen theoretischen Bedeutung verloren; nach den jetzigen Ansichten bestimmt es nicht mehr eindeutig die übrigen Eigenschaften der Elemente, seine Kenntnis genügt auch nicht mehr zur Ermittlung der Stelle eines Elementes im periodischen System. Für die Plejadeneigenschaften tritt an Stelle des Atomgewichtes in erster Hinsicht die positive Kernladung des Atoms bzw. die Ordnungszahl[1]), oder wenn man bei direkt experimentell ermittelbaren Eigenschaften bleiben will, die Frequenz im charakteristischen Röntgenspektrum der Elemente.

Die praktische Bedeutung des Atomgewichtes für den Chemiker *bleibt jedoch völlig unvermindert.* Eine quantitative chemische Analyse, d. h. die Ermittlung und Darstellung der quantitativen Zusammensetzung der Stoffe, ist ohne Kenntnis des Atomgewichtes ebensowenig möglich, als die Ausführung von stöchiometrischen Rechnungen, die die Grundlage der ganzen Tätigkeit des Chemikers bilden. Das wichtigste Moment liegt dabei für unsere Frage im folgenden. Um die quantitative Zusammensetzung von $\overset{206}{Pb}Cl_2$ und $\overset{207}{Pb}Cl_2$ auszudrücken, braucht man außer Chlor noch zwei Bestandteile ($\overset{206}{Pb}$ und $\overset{207}{Pb}$), so daß für den quantitativ arbeitenden Chemiker die Isotopen verschiedene Elemente vorstellen.

Aber selbst für die Untersuchung vieler Typuseigenschaften und zur Feststellung ihrer Gleichheit wird der Chemiker die Kenntnis des Atomgewichtes nicht gern entbehren wollen. Denn um nachzuweisen, daß die elektrochemischen Potentiale zweier Bleiarten gleich sind, muß man äquimolekulare Lösungen ihrer Salze herstellen. Und wenn man dies prinzipiell auch ohne Kenntnis des Atomgewichtes mit Hilfe einer der Methoden, die die gleiche molare Konzentration direkt festzustellen erlauben, etwa der Titration, ausführen kann, wird man in der Praxis doch lieber das Abwägen der Salze von bekanntem Molekulargewicht anwenden.

Also sobald der Chemiker die Grenzen der qualitativen Analyse verläßt, also diejenigen Grenzen, die die Chemie zu Zeiten von Lavoisier überschritten hat, sind die Isotopen für ihn verschiedene Elemente.

Aber noch mehr. Wenn wir unter der qualitativen Analyse die

1) (1) S. 483.

Feststellung aller Bestandteile (ohne Angabe ihrer relativen Mengen) eines Stoffgemisches verstehen, so genügen die bisherigen Verfahren der sogenannten qualitativen oder spektroskopischen Analyse zur Erreichung dieses Zweckes im Falle der Isotopen nicht. Hat man früher festgestellt, daß in einem Gemisch ein Element sich befindet, das in saurer Lösung einen schwarzen Sulfidniederschlag gibt und daß dieser in Salpetersäure gelöst einen weißen Sulfatniederschlag bilden kann, so war damit eindeutig festgestellt, welches Element (Blei mit dem A.G. 207) man vor sich hatte und man konnte auf Grund dieser Reaktionen vollkommen das ganze qualitative und quantitative Verhalten dieses Stoffes voraussehen. Dasselbe galt für die Spektralreaktionen. Jetzt wissen wir aber, daß es eine ganze Reihe von Stoffen gibt, die dieses Verhalten aufweisen, die sich aber trotzdem in bezug auf ihr quantitatives Verhalten voneinander unterscheiden. Um feststellen zu können, mit welchem dieser Stoffe wir zu tun haben, d. h. mit welcher Bleiart, muß noch eine Atomgewichtsbestimmung ausgeführt werden, wenn uns die radioaktiven Methoden nicht etwa auf kürzerem Wege zum Ziele führen. Also selbst für die im obigen weiteren Sinne verstandene qualitative Analyse gewinnt jetzt das Atomgewicht eine Bedeutung, die dabei um so größer ist, als die Ermittlung des Atomgewichtes oder einer der anderen damit direkt zusammenhängenden Arteigenschaft den einzigen Weg zur erschöpfenden Analyse bildet.

Wir kommen also wiederum zu dem Resultat, daß, wenn man auch weiterhin das Element als die Grenze der analytischen Kunst des Chemikers auffassen will, sowohl in bezug auf die Zerlegungsmöglichkeit als auch in bezug auf die Unterscheidungsmöglichkeit, und wenn man verlangt, daß auch in Zukunft mit Hilfe der bekannten Zahl von Elementen eine erschöpfende Darstellung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung aller Stoffe möglich wird, so darf man die Isotopen nicht als das gleiche Element auffassen.

3. Die Typuseigenschaften.

Wir haben bisher die Typuseigenschaften der Isotopen als gleich betrachtet. Wie weit die Übereinstimmung in diesen Eigenschaften geht, ersieht man außer aus den in (1) zusammengestellten und den im ersten Teil dieses Kapitels erwähnten Resultaten auch aus einer spektroskopischen Arbeit von Th. R. Merton[1]). In dem Bogenspektrum des

1) Proc. Roy. Soc. A. **91**, 198, 1915.

gewöhnlichen Bleies und des Bleies aus Joachimsthaler Pechblende ist die Übereinstimmung der Wellenlänge von sieben zwischen 3500 und 4100 A.E. liegenden Linien bis auf 0,03 A.E. erwiesen worden, und auch die Untersuchung der Linie 4058 A.E. mit Hilfe einer Interferenzmethode, wobei die Genauigkeit von 0,003 A.E., d. h. $^3/_4 \cdot 10^{-4}$ Proz., erreicht wurde, ließ keine Unterschiede erkennen.

In den allermeisten praktisch vorkommenden Fällen wird man deshalb solche Eigenschaften wohl immer als gleich betrachten dürfen. In theoretischer Hinsicht ist jedoch die Frage, ob diese Eigenschaften der Isotopen völlig identisch sind, d. h. bei beliebiger noch so weitgehender Steigerung der Meßgenauigkeit sich als gleich erweisen werden, oder ob auch hier Unterschiede zu erwarten sind, die ev. experimentell feststellbar werden und zu einer Trennung der Isotopen führen könnten, von erheblicher Bedeutung und Interesse.

Bekanntlich hat die weitgehende Übereinstimmung vieler Eigenschaften der Isotopen durch das Rutherford-Bohrsche Atommodell ihre Erklärung gefunden [1]), indem den Atomen der Isotopen dieselbe Kernladung zugeschrieben wurde.

Eine nähere theoretische Untersuchung [2]) auf Grund dieses Atommodells unter Zuhilfenahme der Theorie fester Stoffe zeigte jedoch, daß die Übereinstimmung der Typuseigenschaften der Isotopen zwar bis zu sehr beträchtlicher, jedoch nicht bis zu beliebiger Annäherung besteht. Es ergab sich vielmehr, daß prinzipiell zwischen allen Eigenschaften der Isotopen, mit Ausnahme der Kernladung, mehr oder minder große Unterschiede zu erwarten sind [3]).

Durch dieses Resultat wird die Neuheit und große Bedeutung der Erscheinung der Isotopie nicht im geringsten vermindert, denn die zu erwartenden Unterschiede zwischen den „Typuseigenschaften" der Isotopen sind von einer ganz anderen Größenordnung als die Unterschiede

1) (1) S. 476.

2) (1) S. 478—479.

3) Das gilt, wenn man sich auf den vom Verfasser in dieser Frage eingenommenen Standpunkt stellt. Würde man hingegen die andere von F. A. Lindemann entwickelte Auffassung (Nature **95**, 7, 1915) akzeptieren, so wäre das für die Betrachtung der Isotopen als dasselbe Element noch viel ungünstiger. Denn es sind zwar nach den Lindemannschen Annahmen die chemischen Eigenschaften (Affinität) der Isotopen völlig identisch, jedoch die Dampfdrucke so stark verschieden, daß eine Trennung der Isotopen durch Destillation leicht ausführbar sein müßte, und die Gleichheit der Eigenschaften ebensowenig gelten würde, wie z. B. für die nur durch Destillation usw. trennbaren Edelgase.

zwischen den ähnlichsten anderen Elementen[1]. So beträgt z. B. die berechnete Differenz im Atomvolumen von $\overset{206,0}{Pb}$ und $\overset{207,1}{Pb}$ bei Zimmertemperatur nur $0,7 \cdot 10^{-3}$ Proz. Die Zusammenfügung der Isotopen zu besonderen neuen klassifikatorischen Einheiten ist deshalb unumgänglich, und dazu dienen ja die Begriffe der Isotopie, der Plejade, des Elemententypus. Wenn man jedoch für diese Einheit die alte Bezeichnung chemisches Element benutzt, und das tut man ja bei Betrachtung der Isotopen als ein und dasselbe Element, so verzichtet man dabei u. a. auch auf die bis jetzt übliche Vorstellung, daß alle Eigenschaften eines Elementes völlig definiert und nicht wenn auch in noch so engen Grenzen variabel sind. Die einzige Eigenschaft, in welcher die Isotopen vollkommen identisch sind, wäre ja nach obigem die Kernladung. Prinzipiell könnte man ja natürlich die Kernladung als das fundamentale Merkmal des Elementbegriffes einführen[2]. Man würde aber damit als Kriterium eine Eigenschaft benützen, die wenigstens bis jetzt keiner experimentellen Bestimmung zugänglich ist. Denn wir vermögen vorerst noch nicht direkt festzustellen, daß zwei Stoffe die gleiche Kernladung haben, sondern können nur konstatieren, daß sie in Eigenschaften, die wir hypothetisch oder im besten Falle theoretisch auf die gleiche Kernladung zurückführen, übereinstimmen, sei es in chemischen oder spektroskopischen Eigenschaften oder im charakteristischen Röntgenspektrum. Letztere Eigenschaft gilt dank der grundlegenden Arbeit von Moseley als besonders geeignet für die Bestimmung der Kernladung. Nun wird aber gerade die Wellenlänge in den charakteristischen Röntgenspektren, deren Zustandekommen man auf Schwingungen nahe dem Atomkern befindlicher Elektronen zurückführt, am ehesten von der Konstitution des Kernes abhängen, so daß prinzipiell auch hier Unterschiede zwischen den Isotopen zu erwarten sind[3]. Die völlige Gleichheit würde also in keiner direkt meßbaren Eigenschaft bestehen.

Aus den obigen Betrachtungen folgt auch, daß theoretisch keine scharfe Grenze zwischen den Typuseigenschaften und den Arteigenschaften existiert, wenn man unter ersteren diejenigen Eigenschaften versteht, die allen Gliedern einer Plejade gemeinsam sind, unter den letzteren diejenigen, in welchen die Isotopen Unterschiede zeigen. Denn es wird von der Meßgenauigkeit abhängen, ob man den Unterschied nach-

1) Z. B. zwischen den seltenen Erden, vgl. (1) S. 484.
2) (2) S. 194.
3) Vgl. auch (1) S. 480.

weisen kann oder nicht. Da aber zur Feststellung eines Unterschiedes im Falle der „Typuseigenschaften“ eine ganz bedeutend größere Meßgenauigkeit erforderlich sein wird als im Falle der „Arteigenschaften“, ist für praktische Zwecke eine derartige Einteilung der Eigenschaften sehr erwünscht.

VI. Die Isotopen als dasselbe Element.

Wir glauben im obigen erwiesen zu haben, daß es unmöglich ist, die Betrachtung der Isotopen als dasselbe Element mit den Hauptmerkmalen des bisherigen Elementbegriffes zu versöhnen. Wenn man sich dennoch, durch die auf S. 323ff. geschilderten Überlegungen geleitet, zu jener Betrachtungsweise entschließen wollte, so würde dies, wie wir jetzt zeigen wollen, wahrscheinlich erreichbar sein, wenn man einen neuen Elementbegriff auf die charakteristischen Röntgenspektra gründete.

Die charakteristischen Röntgenspektra der Isotopen sind noch nicht eingehend genug untersucht worden, um jetzt schon beurteilen zu können, bis zu welchem Grade der Genauigkeit sie übereinstimmen. Eine bündige Erklärung für die beträchtlichen Unterschiede zwischen den γ-Strahlen der isotopen Radioelemente[1]) steht auch noch aus. Wir wollen aber die Annahme machen, daß sich die Röntgenspektra der Isotopen, wenn unter gleichen Bedingungen untersucht, als genügend übereinstimmend herausstellen werden, damit man sie für praktische Zwecke als gleich ansehen darf. Dann könnte man in der Tat das charakteristische Röntgenspektrum als Grundlage für einen neuen Elementbegriff einführen, bei dem die Isotopen als dasselbe Element angesehen werden dürften, denn diejenigen im Kapitel I besprochenen Schwierigkeiten, auf die man stoßen müßte, wenn man versuchen wollte, das gewöhnliche optische Spektrum als Grundlage für ein fundamentales Merkmal des Elementbegriffes zu benutzen, bestehen für das charakteristische Röntgenspektrum aus folgendem Grunde nicht: Das Röntgenspektrum ist eine Eigenschaft des Atoms, so daß Verbindungen kein eigene Röntgenspektrum haben und allotrope Modifikationen eines Elementes wohl sicherlich dasselbe Röntgenspektrum aufweisen.

Deshalb ließe sich folgende Definition aufstellen: Ein Element ist ein Stoff, der durch physikalische und chemische Methoden entweder überhaupt nicht oder nur in Stoffe zerlegt werden kann, die das gleiche Röntgenspektrum geben und als dasselbe Element anzusehen sind[2]).

1) (1) S. 480.

2) Das gewöhnliche optische Spektrum wäre als Grundlage einer der-

Vom logischen Standpunkt betrachtet, wäre gegen diese Definition nichts einzuwenden. Sie würde sich wohl widerspruchsfrei durchführen lassen, vorausgesetzt natürlich, daß die Röntgenspektra der Isotopen gleich sind. Man muß sich aber klar bleiben, daß der so geschaffene neue Elementbegriff vom Standpunkte des Chemikers von dem bisherigen völlig verschieden wäre.

Welch einschneidende Modifikation durch ihn in der Tat herbeigeführt wäre, ersieht man sehr deutlich aus folgendem Beispiel. Nehmen wir die zwei Urteile: 1. Der Stoff A ist das Element Blei. 2. Die Verbindung B enthält das Element Blei. Bis jetzt konnte man aus diesen zwei Prämissen den Schluß ziehen: 3. Man kann B aus A herstellen und A aus B. Wenn man aber alle Bleiarten als dasselbe Element auffassen wollte, wäre dieser Schluß nicht mehr allgemein gültig. Denn wenn z. B. $A = \overset{206}{Pb}$ und $B = \overset{207}{Pb}Cl_2$ ist, wäre der Satz 3 gänzlich falsch.

Dieses verblüffende Resultat rührt einfach daher, daß bei dieser Betrachtungsweise das Element nicht mehr einen bestimmten Bestandteil der Stoffe vorstellt, der vollkommen eindeutige Eigenschaften besitzt, sondern nur Träger von gewissen Eigenschaften (die wir als Typuseigenschaften bezeichnet haben) ist. Dieser neue Elementbegriff würde also mehr Gemeinsames haben mit dem Elementbegriff von Aristoteles als mit dem von Boyle. Denn auch bei Aristoteles stellen die vier Elemente Erde, Wasser, Feuer und Luft nicht wirkliche Bestandteile der anderen Stoffe vor, sondern sie waren nur als Träger der Eigenschaften trocken-kalt, feucht-kalt, trocken-warm und feucht-warm gedacht.

Und was ist der neue Zweck einer solchen völligen Umgestaltung des Elementbegriffes? Nur der, daß man auch weiterhin zu der Behauptung berechtigt sein will, auf Grund solcher Eigenschaften, wie das qualitativ-chemische, elektrochemische und spektroskopische Verhalten, imstande zu sein, alle „Elemente“ zu unterscheiden. Die Frage, ob die Erreichung dieses Zweckes die dafür nötigen Opfer lohnt, ist mehr oder weniger Ansichtssache. M. E. ist sie zu verneinen.

VII. Die Isotopen als verschiedene Elemente.

Die vorhergehenden Ausführungen zeigen, daß bei Behandlung der

artigen Definition weniger geeignet, weil ja z. B. ein Gemisch von Sauerstoff und Ozon, also ein Element, in zwei Bestandteile zerlegt werden kann, die ein verschiedenes Absorptionsspektrum besitzen.

Isotopen als dasselbe chemische Element der Elementbegriff nicht nur sein fundamentales Merkmal, nämlich die Unzerlegbarkeit verliert, sondern auch nicht mehr imstande ist, seinen bisherigen Hauptzweck zu erfüllen. Nun müssen wir beweisen, daß die andere mögliche Betrachtungsweise, bei welcher die Isotopen als verschiedene Elemente angesehen werden, von diesen Schwächen frei ist und sich logisch einwandfrei durchführen läßt. Es muß von vornherein zugegeben werden, daß auch diese Betrachtungsweise augenblicklich von gewissen Schwierigkeiten nicht frei ist, doch sind diese nicht prinzipieller Natur, sondern durch die Neuheit des ganzen Isotopieproblems bedingt. Diese Schwierigkeiten sind nämlich einzig und allein darin begründet, daß diejenigen mehrmals erwähnten Methoden, die eine Trennung der Isotopen ermöglichen können, auf die Mehrzahl der heute als Elemente geltenden Stoffe noch nicht angewandt worden sind. Wir können deshalb von diesen Stoffen nicht behaupten, daß sie durch kein Mittel zerlegt werden können, im Gegenteil müssen wir mit der Möglichkeit rechnen, daß sie Gemische von Isotopen vorstellen. Solange man jedoch darüber nicht orientiert ist, hat man allen Grund und Interesse, sie auch weiterhin als Elemente zu betrachten, denn wie leicht einzusehen ist, fordert dies direkt der Zweck, zu welchem der Elementbegriff dienen soll. Man darf dann aber in der Elementdefinition nicht behaupten, daß ein Element durch kein bekanntes Mittel zerlegt werden kann, sondern nur, daß es durch kein Mittel zerlegt wurde. Man führt dadurch übrigens nur sprachlich und nicht inhaltlich eine Neuerung in die Elementdefinition hinein, denn W. Ostwald[1]) sagt z. B. ausdrücklich: „Der Begriff des Elementes im chemischen Sinne ist also der eines unzerlegten, nicht der eines unzerlegbaren Stoffes.“ Der Grund, weshalb man gewöhnlich „kann“ statt „wurde“ sagt, liegt einzig darin, daß man immer angenommen hat, alle zurzeit zugänglichen Zerlegungsmöglichkeiten erschöpft zu haben. Wie wir jetzt wissen, ist das für den Fall der Gemische von Isotopen nicht zutreffend.

Zu einer Neuerung ist man aber gezwungen, sobald man diese genauere Form der Definition auf die Isotopen anzuwenden versucht. Mischt man die zwei Bleiarten mit V.G. 206,0 und 207,7 in wechselnden Verhältnissen, etwa durch Zusammenschmelzen, homogen miteinander, so kann man eine unendlich große Zahl von Bleiarten mit verschiedenen, zwischen 206,0 und 207,7 liegenden Verbindungsgewichten erhalten. Natürlich wird es keinem Chemiker, der die bisher mit dem Begriff

1) Grundriß der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 12, 1899.

des Elementes verbundenen Vorstellungen im Sinne hat, einfallen, diese verschiedenen Bleiarten, von denen er mit Sicherheit weiß, daß sie Gemische (feste Lösungen) vorstellen, als verschiedene Elemente zu betrachten. Denn die Begriffe „Gemisch" und „Element" schließen sich in ihrer bisherigen Bedeutung gegenseitig aus. Wir wissen auch, daß diese Gemische prinzipiell zerlegbar sind, nämlich durch die Trennungsmethoden der Isotopen. Jedoch können wir nicht behaupten, daß sie zerlegt wurden, denn dies ist bis jetzt noch bei keinem solcher Bleigemische experimentell durchgeführt worden. Die oben angedeutete Definitionsform genügt also jetzt nicht mehr und muß in folgender Weise ergänzt werden: „Ein Element ist ein Stoff, der durch kein physikalisches oder chemisches Mittel in einfachere Bestandteile zerlegt wurde und nicht als Gemisch anderer Stoffe erkannt worden ist" [1]).

Der Zusatz, daß ein Stoff, der als Gemisch erkannt worden ist, kein Element vorstellt, ist in der Elementdefinition neu und verlangt einige erläuternde Worte über die Wege, die zu solcher Erkennung der Gemischnatur führen können, ohne daß man zu Zerlegungsmethoden greifen müßte. In dem obigen Beispiel der gemischten Bleiarten ist die Gemischnatur durch die Tatsache der Mischung erkannt worden. Beispiele ganz anderer Art bieten uns die radioaktiven Stoffe.

Das Uran z. B. galt lange Zeit für ein einheitliches Element, bis die nähere Untersuchung der von ihm emittierten α-Strahlung zu dem Resultat geführt hatte, daß es ein Gemisch zweier Isotopen Uran I und Uran II mit einem Atomgewichtsunterschied von vier Einheiten vorstellt. Obwohl eine Trennung der zwei Bestandteile des Urans, die aus den Mineralien wegen ihrer Isotopie immer zusammen abgeschieden werden, bis jetzt nicht erzielt worden ist (die Trennungsmethoden der Isotopen wurden auch hier noch nicht angewandt), besteht über die Gemischnatur des Urans kein Zweifel. Sie folgt nicht nur aus der komplexen Natur seiner α-Strahlen und der Geigerschen Lebensdauer-Reichweite-Beziehung [2]), sondern ergibt sich mit Notwendigkeit auch aus

1) Um über die Auffassung der allotropen Modifikationen jeden Zweifel auszuschließen, sollte man eigentlich der obigen wie auch der bisherigen Elementdefinition den Satz beifügen: „Elementare Stoffe, die mit anderen Elementen die gleichen Verbindungen ergeben, sind allotrope Formen desselben Elementes".

2) Vgl. E. Rutherford, Radioaktive Substanzen und ihre Strahlungen, 1913, S. 396.

den radioaktiven Verschiebungssätzen[1]). Hier ist also der Weg zur Erkennung der Gemischnatur eines unzerlegten Stoffes ein radioaktiver.

Eine andere radioaktive Methode, die zum selben Ziele führt, kann man sich am Beispiele eines Gemisches der Isotopen Thorium und Radiothorium vergegenwärtigen. In einem solchen vom Mesothorium auf chemischem Wege befreiten Gemisch klingt die Aktivität des Radiothoriums in den ersten Jahren allmählich ab und beweist damit, daß neben dem sehr stabilen Element Thorium noch ein anderes kurzlebiges zugegen ist. Derartige und ähnliche Beispiele ließen sich für radioaktive Isotopen leicht mehren. In all diesen Fällen, mit Ausnahme des Urans, lassen sich dabei, dank den ständig stattfindenden Umwandlungen der Elemente, die Bestandteile dieser Gemische auch frei von den anderen Isotopen erhalten[2]), so daß der Beweis der zusammengesetzten Natur eines solchen Isotopengemisches auch auf direktem, synthetischem Wege geführt werden kann, ohne daß es nötig ist, künstlich seine Zerlegung auszuführen. Hieraus ersieht man wiederum, welch hervorragend wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung der Zusammensetzung der Stoffe die radioaktiven Umwandlungen und die Eigenschaften der Radioelemente vorstellen. Denn sie gewähren uns Aufschlüsse über die zusammengesetzte Natur von Stoffen in vielen Fällen, in welchen die bisher üblichen Methoden der chemischen Analyse versagen und bedeuten deshalb einen sehr wesentlichen Fortschritt in der Entwicklung der analytischen Chemie.

Die obigen Beispiele beweisen wohl genügend überzeugend die zurzeit bestehende Notwendigkeit eines Zusatzes in der Elementdefinition, daß Stoffe, deren Gemischnatur erkannt worden ist, nicht als Elemente gelten, auch wenn ihre Zerlegung noch nicht durchgeführt wurde.

Nun wollen wir versuchen, diese neue Form der Definition auf die verschiedenen aus Mineralien gewinnbaren Bleiarten anzuwenden. Die Verbindungsgewichte der bis jetzt aus radioaktiven Mineralien isolierten Bleie liegen zwischen 206,0 und 207,7. Der letztere Wert kommt dabei, wie früher erwähnt wurde, höchstwahrscheinlich einem Gemisch zweier isotopen Elemente mit dem Atomgewicht 206,0 und 208,1 zu. Nun muß man sich sofort fragen, ob es außer diesen zwei Elementen noch

1) (1) S. 468.

2) Z. B. Radiothorium frei von Thorium durch Zerfall des vom Thorium abgetrennten Mesothoriums.

andere in der Bleiplejade gibt, deren Atomgewicht zwischen den Werten 206,0 und 208,1 liegt. Von besonderem Interesse ist diese Frage in bezug auf das in nichtradioaktiven Mineralien vorkommende gewöhnliche Blei mit dem A.G. 207,2. Stellt es im Sinne unserer Definition ein Element vor?

Zerlegt wurde das gewöhnliche Blei bis jetzt nicht, und es bleibt also noch die Frage zu beantworten, ob es als Gemisch erkannt worden ist. Das ist auch nicht der Fall. Denn wenn auch keine Tatsache bekannt ist, die es ausschließen würde, daß $\overset{207,2}{Pb}$ ein Gemisch von $\overset{206,0}{Pb}$ und $\overset{208,1}{Pb}$ vorstellt, spricht auch nichts überzeugend für eine solche Annahme[1]). Deshalb werden wir auf Grund unserer Definition das gewöhnliche Blei neben dem Radium G ($\overset{206,0}{Pb}$) und Thorium D_2[2]) ($\overset{208,1}{Pb}$) als besonderes Element ansehen müssen, wenn wir auch mit der Möglichkeit, daß es ein Gemisch vorstellt, ebenso rechnen müssen, wie bei vielen anderen gewöhnlichen Elementen. Eine Entscheidung wird hier wie in den anderen Fällen wohl nur durch Anwendung der Trennungsmethoden der Isotopen möglich sein.

Etwas mehr Schwierigkeiten begegnet man, wenn man sich den Bleiarten mit Verbindungsgewichten zwischen 206,0 und 207,0 zuwendet, die aus Uranmineralien gewonnen wurden. Die Zahl dieser deutliche Unterschiede des Verbindungsgewichtes aufweisenden Bleiarten beträgt bereits mindestens acht. Auch hier wurden noch keine Spaltungsversuche unternommen, so daß eine Zerlegung in einfachere Bestandteile noch nicht erzielt werden konnte. Auf Grund der bisherigen Versuche können wir aber auch den direkten eindeutigen Beweis, daß wir es hier mit Gemischen zu tun haben, nicht etwa in der Weise für erbracht halten, wie das bei den künstlich erzeugten Bleigemischen oder beim Thorium-Radiothorium-Gemisch der Fall war. Sollen wir deshalb alle diese Bleiarten als verschiedene Elemente betrachten? Es ist außerordentlich wenig wahrscheinlich, daß wir damit das Richtige treffen würden.

Denn einerseits läßt die Theorie der Endprodukte radioaktiver Zerfallsreihen[3]), der wir einiges Vertrauen entgegenbringen dürfen, da sie ja den unmittelbaren Anlaß zur Isolierung der verschiedenen Bleiarten

---

1) Vgl. die Diskussion auf der Tagung der Bunsen-Gesellschaft, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 164, 1917.

2) Auch Thorium E genannt.

3) (1) S. 471—473.

gegeben hat, keinen Grund erkennen, auf welche Weise in Uranmineralien eine größere Anzahl verschiedener einheitlicher Glieder der Bleiplejade entstehen sollte. Andererseits ist es unverkennbar, daß die niedrigen, um 206,0 liegenden Werte bei Bleiarten aus besonders reinen, von Begleitmineralien freien Uranmineralien, während die höheren, bis 207,0 reichenden bei weniger sorgfältig ausgesuchten vorkommen [1]; es ist deshalb als sehr wahrscheinlich anzusehen, daß diese höheren Werte Gemischen von reinem Uranblei mit dem Atomgewicht 206,0 und gewöhnlichem Blei mit dem Atomgewicht 207,2 zukommen. Letzteres tritt ja in der Natur als unabhängiger Bestandteil auf.

Die bisherigen Erfahrungen sind noch zu wenig zahlreich, um diese Frage vollkommen eindeutig zu entscheiden, doch stehen ihrer Klärung keine grundsätzlichen Hindernisse im Wege, denn außer der Möglichkeit einer direkten Untersuchung dieser Bleiarten mit Hilfe der Trennungsmethoden der Isotopen gibt es auch einige indirekte [2]. Die einzige, dabei nicht sehr ernste Schwierigkeit, der die Anwendung unserer Definition in diesem Falle begegnet, ist also keine prinzipielle, sondern nur eine durch die Neuheit der ganzen Angelegenheit bedingte. Bei der Untersuchung der seltenen Erden war man öfters jahrelang im unklaren, ob ein vorliegendes Präparat ein Element oder ein Gemisch vorstellt; man hat aber diese Schwierigkeiten kaum ernstlich als Schwächen der Boyleschen Definition aufgefaßt [3].

Es muß zugegeben werden, daß es vom Standpunkte der Systematik etwas unbefriedigend ist, daß die soeben vorgeschlagene Definition einerseits einheitliche Elemente (wie die Radioelemente), andererseits Stoffe umfaßt (wie die meisten gewöhnlichen Elemente), von denen wir nicht wissen, ob sie einheitlich sind oder Gemische von Isotopen vor-

1) l. c. und Th. W. Richards u. Ch. Wadsworth, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2613, 1916.

2) Folgender Weg könnte u. a. zur Aufklärung dieser Frage dienen. Bei ganz reinen Uranmineralien gleichen geologischen Alters (der gleichen Schicht entnommen) muß sowohl das Gewichtsverhältnis Blei/Uran, als auch das A.G. des Bleies gleich sein. Sind jedoch die Mineralien durch gewöhnliches Blei verunreinigt, so wäre zu erwarten, daß eine Vergrößerung des Verhältnisses Blei/Uran und eine Erhöhung des Verbindungsgewichtes parallel auftreten. Durch einen derartigen Nachweis wäre die Gemischnatur der betr. Bleiarten als erwiesen zu halten.

3) Eine Ausnahme bilden die Ausführungen von W. Crookes, Journ. Chem. Soc. **55**, 282, 1889, deren Voraussetzungen sich jedoch in der Folge als unzutreffend herausgestellt haben.

stellen. Diese Definition entspricht aber nicht nur dem Zweck, dem der Elementbegriff dienen soll, sondern auch vollkommen dem in diesem Punkt unbefriedigenden Zustande unserer Kenntnisse. Und wenn wir an eine zweckmäßige Definition die Anforderung stellen, daß sie einerseits den Zustand des augenblicklichen tatsächlichen Wissens darstellt, andererseits als Führer für die spätere Forschung dienen kann, so glaube ich, daß die oben vorgeschlagene ihren Zweck erfüllen wird. Denn indem sie stets an die noch vorhandenen Lücken in unseren Kenntnissen der Elementenwelt erinnert, wird sie den Ansporn für die Bemühungen zur Beseitigung dieser Lücken bilden. Die Methoden dafür sind ja im Prinzip vorhanden, so daß es wohl nur eine Frage der Zeit ist, bis wir über das Problem genau unterrichtet sein werden, welche von den heutigen Elementen Gemische von Isotopen vorstellen und welche nicht. Sind wir einmal soweit, so werden wir zu der alten Fassung der Boyleschen Definition zurückkehren und den vorgeschlagenen jetzt nötigen Zusatz fortlassen können. Dies zeigt am besten, wie geringfügig die Abweichungen der von uns vorgeschlagenen Elementdefinition von der bisherigen sind.

VIII. Terminologie und Nomenklatur.

Nachdem im letzten Kapitel die Durchführbarkeit der Auffassung der Isotopen als verschiedene Elemente dargetan worden ist, müssen noch die sich daran anschließenden Fragen der Terminologie und Nomenklatur erörtert werden. Wir können uns dabei kurz fassen, da die uns zweckmäßig erscheinenden Bezeichnungen bereits in der Arbeit von Fajans u. Lembert zum Vorschlag gebracht wurden und auch in der obigen Darstellung schon zur Anwendung kamen. Der Vollständigkeit und Übersichtlichkeit halber seien hier jedoch einige zusammenfassende und ergänzende Bemerkungen angeführt.

Mischelemente. Wie mehrmals im Laufe dieser Abhandlung erwähnt wurde, wird der Chemiker in vielen Fällen das Bedürfnis empfinden, ein Gemisch der Isotopen, das bei seinen meisten Operationen unzerlegt bleibt, als ein Element betrachten zu dürfen. Der Verfasser gebrauchte früher[1]) für ein solches Gemisch die Bezeichnung „komplexes Element". Treffender und kürzer ist jedoch der von F. Paneth[2]) vorgeschlagene Ausdruck „Mischelement". Das Uran, ein Ionium-Thorium-Gemisch, oder z. B. $\overset{206,5}{Pb}$ usw. stellen Mischelemente vor. Doch ist das

1) Physik. Zeitschr. **14**, 139, 1913; Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 429, 1913.
2) Dieses Jahrbuch **11**, 463, 1914 und (2), S. 190.

Verhältnis dieses Begriffes zum Elementbegriff bei unserer Auffassung ein ganz anderes als bei Paneth. Für letzteren stellen die Isotopen und ihre Gemische dasselbe Element vor, und er unterscheidet einheitliche oder Reinelemente (wie Radium *D* oder Uran I) und Mischelemente (wie die obigen). Der Begriff des Mischelementes ist also ein Teilbegriff des Begriffes „Element". Bei unserer Auffassung schließen sich aber die Begriffe Element und Gemisch gegenseitig aus, und die Bezeichnung „Mischelement" soll andeuten, daß man ein Gemisch vor sich hat, das sich in vieler Hinsicht wie ein Element verhält, obwohl es kein Element ist.

Elemententypus. Bei der Klassifikation der Elemente auf Grund des periodischen Systems hat man bis jetzt nur drei Stufen unterschieden: die Gruppen, die Untergruppen und die Stellen des Systems. Dabei galt der Satz, daß an jeder Stelle nur ein Element sich befindet. Seit der Entdeckung der isotopen Elemente trifft letzteres nicht mehr zu, indem eine Stelle des Systems mehrere Elemente, eine ganze Plejade von Elementen, umfassen kann. Alle zu einer Plejade gehörenden Elemente weisen aber den gleichen chemischen Typus auf. Zwischen Untergruppe des periodischen Systems und das Element schiebt sich also noch eine neue Klassifikationseinheit ein: die Elementenplejade oder auch der Elemententypus, die den Namen ihres wichtigsten, in der Regel des langlebigsten Elementes tragen. Man spricht von Thoriumplejade, Wismutplejade, von Bleitypus, Poloniumtypus. Es ist erwünscht, für die Bezeichnung des Typus ein besonderes Symbol einzuführen und dazu wurde [1]) das fettgedruckte Symbol des Hauptelementes (**Pb**, **Th**, **Po** usw.) empfohlen.

Wenn man also angeben will, daß alle Glieder der Bleiplejade das gleiche Atomvolumen oder die gleiche molare Löslichkeit haben, wird man schreiben

Das Atomvolumen von **Pb** ist gleich 18,28 ccm [2]).

Die mol. Löslichkeit von $\boldsymbol{Pb}(NO_3)_2$ beträgt 1,6172 Mol $\boldsymbol{Pb}(NO_3)_2$/Liter [3]).
Will man ausdrücken, daß alle Bleiarten mit Schwefelwasserstoff ein Sulfid bilden, so benutzt man die Bezeichnung

$$\boldsymbol{Pb}Cl_2 + H_2S = \boldsymbol{Pb}S + 2HCl.$$

1) (3), S. 334.

2) Vgl. S. 333. Die Zahl der Dezimalen, die man hinschreiben darf, hängt von dem Grade der Übereinstimmung ab, die die Isotopen in der betr. Typuseigenschaft aufweisen.

3) (3), S. 338.

Wenn man aber berechnen will, wieviel Schwefelsäure zur Fällung von Blei bestimmten Atomgewichtes nötig ist, muß man schreiben

$$\overset{206,42}{Pb}(NO_3)_2 + H_2SO_4 = \overset{206,42}{Pb}SO_4 + 2HNO_3.$$

Das Symbol *Pb* ohne besondere Zeichen gilt wie bis jetzt nur für das gewöhnliche Blei mit dem A.G. 207,2.

Was den Gebrauch des Wortes „Blei“ (Plumbum) ohne nähere Angaben anbelangt, so muß man sich klar bleiben, daß es lange vor der Ausbildung des heutigen Systems der Chemie gebraucht wurde, und zwar für einen metallischen Stoff von bestimmtem Aussehen, Schmelzbarkeit usw. Nur an diese Merkmale denkt auch heute noch der Laie, wenn er vom Blei spricht, und man muß deshalb die Bezeichnung Blei für alle Bleiarten zulassen. Ganz anders ist die Sachlage, wenn man vom „Element Blei“ spricht, welcher Ausdruck der wissenschaftlichen Terminologie entnommen ist. Diese Bezeichnung darf man nach unserer Auffassung nur für ein bestimmtes, und zwar wie bis jetzt, nur für das gewöhnliche Blei ($Pb = \overset{207,2}{Pb}$) benutzen, weil es nur ein Element Blei mit ganz bestimmten Eigenschaften geben kann.

Wenn man also im Gange der qualitativen Analyse einen Stoff mit Reaktionen, die dem gewöhnlichen Blei zukommen, gefunden hat, darf man nicht ohne weiteres behaupten, daß man es mit dem Element Blei zu tun hat, sondern nur, daß man Blei bzw. irgendein Element oder Mischelement des Bleitypus vor sich hat, und dasselbe gilt für die Spektralreaktionen und wahrscheinlich auch für das Röntgenspektrum.

Atomgewicht und Verbindungsgewicht. Nach den modernen Triumphen und direkten Bestätigungen der Atomtheorie darf man, wenn das relative Gewicht der Atome gemeint ist, das Wort „Atomgewicht“ mit demselben Recht benutzen, wie das besonders in der Zeit der Kritik der Atomtheorie an seine Stelle empfohlene Wort „Verbindungsgewicht“. Bei einem Mischelement jedoch, das aus gleichen Teilen von $\overset{206,0}{Pb}$ und $\overset{207,2}{Pb}$ besteht, stellt der Wert 206,6 nicht das relative Gewicht seiner Atome vor, denn es gibt keine besonderen Atome von diesem Gewicht. Man sollte deshalb in solchen Fällen lieber die Bezeichnung „Verbindungsgewicht“ benutzen, und das ist auch in der vorliegenden Arbeit durchweg geschehen.

Es sei bei dieser Gelegenheit auch hervorgehoben, daß der bisher gültige, im ersten Kapitel näher besprochene Satz: „Es gibt ebensoviele verschiedene Atomarten als Elemente“ bei unserer Betrachtungsweise weiterhin bestehen bleibt. Wenn man in-

dessen die Isotopen als dasselbe Element ansieht, muß auch dieser Satz aufgegeben werden, denn die verschiedenen einheitlichen Isotopen bestehen ja aus verschiedenen Atomen.

Isotope Elemente und Isotopen. Gegen die bisher übliche, von Soddy vorgeschlagene Bezeichnungsweise „isotope Elemente" ist von unserem Standpunkte aus nichts einzuwenden, so lange man sie auf unzerlegte und nicht als Gemische erkannte Stoffe, d. h. auf Elemente im wahren Sinne des Wortes anwendet. Radium *B* und *Pb* sind zwei verschiedene isotope Elemente. Indessen sind $\overset{206,0}{Pb}$, $\overset{206,4}{Pb}$ und $\overset{207,2}{Pb}$ nicht drei verschiedene isotope Elemente, denn das zweite ist kein besonderes Element, sondern ein Gemisch des ersten und dritten oder ev. von $\overset{206,0}{Pb}$ und $\overset{208,1}{Pb}$. Man kann aber sagen, daß wir hier drei Isotopen haben [1]), oder am besten drei verschiedene Bleiarten. Werden uns zwei Isotopen mit verschiedenem Verbindungsgewicht vorgelegt, so können wir ohne nähere Untersuchung behaupten, daß in ihnen mindestens zwei verschiedene isotope Elemente enthalten sind.

Bleitypus, Bleiart, Bleielement. Unter Bleiart verstehen wir nicht etwa eine Art des Elementes Blei, denn es gibt nur ein in allen seinen Eigenschaften vollkommen definiertes Element Blei. Bleiart bedeutet vielmehr soviel wie eine Art des Bleitypus. Ebenso wie Löwe eine Art der Gattung Katze ist, ist $\overset{206,5}{Pb}$ eine Art des Typus ***Pb***. Eine

IV. Gruppe [2])
- Untergruppe a
- Untergruppe b
  - Typus ***Ge*** — Ordnungszahl [3]) 32
  - Typus ***Sn*** — Ordnungszahl 50
  - Typus ***Pb*** — Ordnungszahl 82 (Bleiplejade)

Elemente:	*RaG*	*Pb*	*ThD*$_2$	*RaD*	*AcB*	*ThB*	*RAB*
Atomgewicht:	206	207	208	210	(211)	212	214

Die einzelnen Elemente und ihre Gemische stellen die verschiedenen Bleiarten [4]) vor.

1) Vgl. Ähnliches aber aus anderen Gründen in (2), S. 190.

2) Des periodischen Systems.

3) Vgl. (1), S. 476.

4) In der Praxis wird die Bezeichnung „Bleiart" hauptsächlich nur für die in wägbaren Mengen zugänglichen Bleie mit V.G. zwischen 206 und 208 gebraucht werden.

Art kann dabei ebenso ein Element als auch ein Mischelement vorstellen.

Die auf Grund des Obigen sich ergebende Klassifikation der Elemente sei nach (3), S. 336 am Beispiele der Bleiplejade schematisch dargestellt.

Zusammenfassung.

Der Hauptzweck des bisherigen Elementbegriffes bestand in der Möglichkeit, die qualitative und quantitative Zusammensetzung aller in der Natur vorkommenden Stoffe auf eine beschränkte Zahl von Bestandteilen zurückzuführen. Diesem Zweck entsprach vorzüglich die Boylesche Definition, die als fundamentales Merkmal des Elementes seine Unzerlegbarkeit durch bekannte Methoden ansieht.

Über die Anwendung dieses Elementbegriffes auf die Erscheinung der Isotopie haben sich zwei verschiedene Ansichten gebildet. Die Anhänger der einen betrachten die Isotopen als verschiedene Elemente, die Anhänger der anderen Ansicht als dasselbe Element und unterscheiden isotope Arten oder isotope Atome desselben Elementes.

In der vorliegenden Arbeit wurden diese beiden Betrachtungsweisen vom Standpunkte der Boyleschen Elementdefinition und des bisherigen Zweckes des Elementbegriffes untersucht.

Es wurde gezeigt, daß die Betrachtung der Isotopen als dasselbe Element mit dem Kriterium der Unzerlegbarkeit unvereinbar ist, denn es lassen sich heterogene Systeme realisieren, die aus zwei Isotopen, also aus einem Element bestehen, und die doch durch die einfachsten Trennungsmethoden des Chemikers in zwei verschiedene Bestandteile zerlegt werden können.

Auch dem erwähnten Zweck des Elementbegriffes entspricht diese Betrachtungsweise nicht, und zwar aus folgenden Gründen.

Bei den in wägbaren Mengen zugänglichen isotopen Bleiarten könnte man zwar auf Grund der üblichen Methoden der Analyse oder auf Grund der Spektroskopie die verschiedenen Bleiarten als denselben Bestandteil betrachten, aber nur solange, als es sich um die sogenannte qualitative Analyse handelt. Sobald man aber die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen ausdrücken will, können die isotopen Bleiarten mit verschiedenem Verbindungsgewicht nicht mehr als derselbe Bestandteil, also auch nicht als dasselbe Element betrachtet werden.

Dazu versagt diese Betrachtungsweise bei den nur durch radioaktive Methoden nachweisbaren Isotopen schon in der qualitativen Analyse, denn diejenige Eigenschaft, durch welche die Anwesenheit dieser

Stoffe festgestellt wird, ist bei diesen Isotopen verschieden, so daß sie unter keinen Umständen als derselbe Bestandteil der Stoffe erscheinen.

Verzichtet man indessen auf das Kriterium der Unzerlegbarkeit in der Elementdefinition und stellt man an die Elemente nicht mehr die Forderung, daß sie die Grenze der analytischen Kunst des Chemikers weder in bezug auf die Zerlegungsmöglichkeit, noch in bezug auf die Unterscheidungsmöglichkeit vorstellen, so wird sich wahrscheinlich mit Hilfe der charakteristischen Röntgenstrahlen ein neuer Elementbegriff aufbauen lassen, der es erlauben würde, die Isotopen als dasselbe Element aufzufassen.

Da bei dieser Auffassung so wesentliche Merkmale des bisherigen Elementbegriffes aufgegeben werden müßten, erscheint es zweckmäßiger, die Isotopen als verschiedene Elemente zu betrachten und die weitgehende Übereinstimmung der Isotopen in vielen Eigenschaften durch die Schaffung eines neuen Begriffes, nämlich des des Elemententypus, zum Ausdruck zu bringen.

Bei dieser Betrachtungsweise stößt die Anwendung der bisherigen Fassung der Elementdefinition augenblicklich auf eine Schwierigkeit, die daher rührt, daß bei den allermeisten der heutigen Elemente diejenigen Methoden, die zur Trennung von Isotopen dienen könnten, noch nicht zur Anwendung kamen, so daß es möglich ist, daß diese Stoffe Gemische von Isotopen vorstellen. Solange dies nicht erwiesen ist, muß man sie aber als Elemente betrachten, und es darf deshalb in der Elementdefinition nicht gesagt werden, daß ein Element nicht zerlegt werden **kann**, sondern nur, daß es nicht zerlegt **wurde**. Nun gibt es aber auf der anderen Seite Stoffe, die bis jetzt auch noch nicht den genannten Trennungsmethoden der Isotopen unterworfen wurden, also noch nicht zerlegt **wurden**, von denen wir aber dennoch mit Sicherheit wissen, daß sie Gemische von Isotopen vorstellen (z. B. Uran oder künstlich gemischte Bleiarten), also keine Elemente sind.

Um beiden Stoffklassen gerecht zu werden, wurde folgende Definition vorgeschlagen:

Ein Element ist ein Stoff, der durch kein physikalisches oder chemisches Mittel in einfachere Bestandteile zerlegt wurde und nicht als Gemisch anderer Stoffe erkannt worden ist.

Auf Grund dieser Definition kann man folgendermaßen unsere augenblicklichen Kenntnisse der Elementenwelt ausdrücken:

Es gibt 92 Elementenplejaden oder Elemententypen. Von 77 Typen ist nur je 1 Element, von 6 Typen kein einziger Repräsentant, während

von den übrigen 9 Typen mehrere (2—7) Elemente bekannt sind. Die Gesamtzahl der heute bekannten Elemente und Atomarten beträgt 117[1]). Davon sind 36 Elemente mit Sicherheit als nicht vollkommen stabil erkannt worden und dazu noch 2 Elemente (*K* und *Rb*) als radioaktiv, ohne daß Beweise für ihre Unstabilität vorlägen.

1) Wenn die Existenz des Metaneons sicher erwiesen wäre, müßten die Zahlen 77, 9 und 117 in 76, 10 und 118 umgeändert werden.

Karlsruhe i. B., Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 11. Mai 1917.)

Über Schwankungen des Emanationsgehaltes eines Quellwassers.

Von K. Krüse.

Einleitung.

Gelegentlich der Messungen des Emanationsgehaltes von Quellwässern beobachtete man bald, daß bei wiederholter Bestimmung dieses Gehaltes einer und derselben Quelle sich verschiedene, nicht unbeträchtlich voneinander abweichende Zahlenwerte ergaben. Dies konnte einmal seinen Grund in der Ungenauigkeit der Messung selbst haben, andererseits aber darin, daß der Emanationsgehalt der Quellen tatsächlich zeitlichen Änderungen unterworfen ist. Inwieweit der erstgenannte Umstand von Einfluß sein kann, soll später besprochen werden, jedenfalls steht auf Grund mehrfacher und nach verschiedenen Methoden ausgeführter Messungen außer Zweifel, daß die Emanationskonzentration einer Quelle nicht konstant ist, da die Differenzen der erhaltenen Werte über die Genauigkeitsgrenzen des angewandten Meßverfahrens weit hinausreichen. Es erwächst damit die Aufgabe, jene äußeren Einflüsse aufzufinden, durch welche die beobachteten Schwankungen bedingt sind.

Von diesem Gedanken geleitet, führte der Verfasser in den Jahren 1910 und 1911 an einer für diese Zwecke günstig gelegenen radioaktiven Quelle, dem Kühlen Brünnl in Bozen (Fraktion Untervirgl) eine größere Zahl von Emanationsmessungen mit dem Fontaktoskope von Engler und Sieveking durch, nachdem die Zahl der bis dahin in dieser

Richtung gemachten Untersuchungen sowohl nach der Anzahl der Quellen wie der Beobachtungen keine große war und die genannte Quelle bedeutend radioaktiver ist als die bezüglich ihrer Emanationsschwankungen bereits untersuchten (vgl. dazu Tab. I) [1]).

Zunächst möge hier in Kürze über die von anderer Seite ausgeführten diesbezüglichen Untersuchungen berichtet werden, deren Ergebnisse übersichtlich in Tab. I zusammengefaßt erscheinen. Es liegen solche vor von A. Hauser [2]) an der Teplitzer Urquelle (Therme), von A. Schmidt [3]) an zwei Quellen im Taunus; auch F. Henrich [4]) hat an der Schützenhofquelle in Wiesbaden auf Grund von Messungen an vier verschiedenen Tagen beträchtliche Schwankungen des Emanationsgehaltes konstatiert und bemerkt, daß die Ursache derselben bisher nicht festgestellt werden konnte und man daher zu deren Ermittlung das Wasser von Quellen zu verschiedenen Jahreszeiten, bei wechselndem Barometerstande sowie bei regnerischem und schönem Wetter untersuchen müsse. Aus den letzten Jahren liegen noch Messungen von R. R. Ramsey [5]) an Quellen in den Vereinigten Staaten sowie von A. Steichen [6]) an heißen Quellen in Indien vor, welche also erst einige Jahre nach jenen des Verfassers ausgeführt worden sind. Von den beiden Quellen im Taunus, deren Emanationsgehalt Schmidt im Jahre 1906 monatlich je einmal gemessen, wurde das Wasser der einen (Quelle II, Wahlsborn) dem Auslaufe einer längeren Rohrleitung entnommen, wodurch diese Messungen für den vorliegenden Zweck ziemlich wertlos erscheinen, insofern als sich die Angaben über Temperatur und Ausflußmenge des Wassers nicht auf die Ursprungsstelle des Wassers beziehen. Die Ergiebigkeit dieses Brunnens schwankt zwischen 65 cm³/min und 2352 cm³/min und ist hauptsächlich verursacht durch Undichtheit

1) Einzelne dieser Messungen sind publiziert in M. Bamberger u. K. Krüse, Beiträge z. Kenntnis d. Radioaktivität d. Mineralquellen Tirols. Wien. Ber. **119**, 1910; **120**, 1911; **121**, 1912; **122**, 1913 und Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt **64**, 1914.

2) Hauser, Radioaktivität des Teplitz-Schönauer Thermalwassers. Physik. Zeitschr. **7**, 593/94, 1906.

3) Schmidt, Radioaktivität einiger Süßwasserquellen im Taunus. III. Physik. Zeitschr. **8**, 107/12, 1907.

4) Henrich, Untersuchungen der Thermalquellen von Wiesbaden. Physik. Zeitschr. **8**, 112/14, 1907.

5) Ramsey, Variation des Emanationsgehaltes einiger Quellen. Phil. Mag. (6) **30**, 815, 1915.

6) Steichen, Die Änderung der Radioaktivität der heißen Quellen in Tuwa. Phil. Mag. (6) **31**, 401, 1916.

Tabelle I.

Übersicht der zeitlichen Schwankungen des Emanationsgehaltes verschiedener Quellwässer nach Untersuchungen von Hauser, Schmidt, Henrich, Krüse und Ramsey.

Quelle (Bezeichnung u. Örtlichkeit)	Beobachter	Zeitraum der Beobachtungen	Zahl der Beobachtungen	Temperatur der Quelle	Spannungsabfall in Volt pro Liter und Stunde minus Normalverlust			Emanationsgehalt in Mache-Einheiten ($i \cdot 10^3$ st. E.)			Schwankungen des Emanationsgehaltes in Proz. des Mittelwertes
					Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	
Urquelle Teplitz i. B.	Hauser	Febr. 1905 bis Febr. 1906	23	45,8°	488[1])	360	432	5,6	4,2	5,0[2])	+ 13,0 Proz. — 16,7 „
Quelle II, Wahlsborn (Leitungswasser) Dambachtal (Taunus)	Schmidt	1906	12	stark veränderlich	311	204 (118)[3])	256	4,0	2,6 (1,5)	3,3	+ 21,4 Proz. — 20,3 „
Quelle IV Nordhang der Eisernen Hand (Taunus)	Schmidt	1906	12	8,4°	374	291	345	4,7	3,7	4,4	+ 8,3 Proz. — 15,8 „
Schützenhofquelle Wiesbaden	Henrich	1906 u. 1907	4	50°	477	339	412	7,8	5,5	6,8	+ 15,8 Proz. — 17,6 „

Kühles Brünnl (Mulserquelle) Bozen	Krüse	1911—1912	62	10,5°	1793	1400 (1192)[4]	1581	22,2	17,4 (14,8)	19,6	+ 13,5 Proz. — 11,5 „
Quelle I Quelle II Bloomington (Indiana)	Ramsey		ca. 40	— —	— —	— —	— —	1,1[5]) 2,0	1,0 0,0	— —	— —

1) **Hauser** gibt den Spannungsabfall für 1 Liter Wasser und 15 min, **Schmidt** dagegen für 600 cm^3 Wassermenge und 1 Stunde. In beiden Fällen wurden diese Werte für die Tabelle auf Volt pro Liter und Stunde umgerechnet.

2) Dieser Wert findet sich in der Abhandlung von **Mache** und **Meyer** über die Radioaktivität österreichischer Thermen, Physik. Zeitschr. **6**, 692ff., 1905 und ist hier als Mittelwert angenommen worden, da in der Abhandlung von **Hauser** die Kapazität des Elektroskopes nicht angegeben ist. Die Werte von $i \cdot 10^3$ für das Maximum und Minimum des Emanationsgehaltes wurden darnach berechnet.

3) Bei Berechnung der relativen Schwankungen des Emanationsgehaltes wurde dieser abnorm niedrige Wert nicht berücksichtigt.

4) Auch dieser kleinste aller beobachteten Werte wurde bei Berechnung der Schwankungen ausgeschaltet. Er wurde verursacht durch einen Wassereinbruch in die Quelle nach mehrtägigen heftigen warmen Regenfällen. (Vgl. dazu Tab. III dieser Abhandlung.)

5) In den oben erwähnten Referaten finden sich nur die beiden extremen Werte des Emanationsgehaltes jeder Quelle vor und mußte deshalb sowohl auf eine Mittelbildung wie auf die Berechnung der maximalen Abweichungen nach beiden Seiten des Mittelwertes verzichtet werden. Der Emanationsgehalt ist in Curie pro Liter angegeben und beträgt in den Extremen für die erste Quelle $420 \cdot 10^{-12}$ C bzw. $445 \cdot 10^{-12}$ C, für die zweite 0 bzw. $820 \cdot 10^{-12}$ C. Die Umrechnung in Mache-Einheiten erfolgte nach der Gleichung 1 M.E. $= 4{,}1 \cdot 10^{-10}$ C; dieser Wert wurde von **Mache** experimentell durch Eichung des Apparates mit einer Radiumnormallösung bestimmt und ist gegenüber dem von **Rutherford** und **Geiger** ermittelten um etwa 11 Proz. größer. Die Ursache dieser Differenz liegt darin, daß bei ca. 200 Volt Spannungsdifferenz, wie sie bei den Messungen Verwendung findet, die vollständige Sättigung noch nicht erreicht ist. (Vgl. **Mache** und **Bamberger**, Über die Radioaktivität der Gesteine und Quellen des Tauerntunnels, Wien. Ber. **123**, 328/29, 1914.)

und Verstopfung der Wasserleitung und kann daher keinesfalls als ein Maß für die Ergiebigkeit der Quelle selbst angesehen werden; ebenso sind die starken Temperaturschwankungen von 5,5—14° in erster Linie durch Schwankungen der Lufttemperatur und jener des Bodens, in dem die Leitung gelegt ist, verursacht. Es werden aber auch die beim Auslaufwasser konstatierten Emanationsmengen nicht identisch sein mit jenen der Quelle, da sich auch bei diesen der Einfluß einer längeren defekten Rohrleitung geltend machen wird. Aus diesen Gründen ist die von Schmidt aufgefundene Beziehung, daß die Radioaktivität des Leitungswassers mit dem Quotienten aus Ausflußmenge und Temperatur wächst, eben nur für dieses Leitungswasser, nicht aber für das Quellwasser gültig.

Bei der zweiten Quelle (Quelle IV, Eiserne Hand) wurde das Wasser unmittelbar der Quelle entnommen, die Ergiebigkeit jedoch mangels eines Abflußkanals nicht gemessen. Die Temperatur dieser Quelle ist im Gegensatz zu jener des Leitungswassers der Quelle II ziemlich konstant; sie schwankte während eines ganzen Jahres nur zwischen 7,5° und 9°. Ein Zusammenhang zwischen Emanationsgehalt und Ergiebigkeit bzw. Temperatur war daher bei dieser Quelle mangels durchgeführter Messungen und wegen der geringen Schwankungen des Wärmegrades nicht auffindbar.

Bei den Messungen von Hauser an der Therme „Teplitzer Urquelle" zeigte die Quelltemperatur eine noch größere Konstanz, indem diese im Laufe des ganzen Beobachtungsjahres nur zwischen 45,7° und 45,9° variiert. Es liegen 23 Beobachtungen vor, die jedoch zeitlich sehr ungleichmäßig verteilt sind, da auf das erste Vierteljahr (Februar bis April 1905) 14, auf das zweite 1, auf das dritte 2 und auf das letzte 6 von denselben entfallen. Die Ergiebigkeit der Quelle wurde nicht bestimmt, die jedesmalige Messung des Luftdruckes ließ keinen Einfluß desselben auf den Emanationsgehalt des Quellwassers erkennen; zur Entscheidung, ob etwa ein solcher — wie ja zu vermuten wäre — auf jenen des Quellgases vorhanden ist, eignete sich die Quelle nicht, da dieselbe sehr arm an Gas ist.

Die Untersuchungen R. R. Ramseys aus der letzten Zeit beziehen sich auf zwei Quellen von geringer Radioaktivität in der Nähe von Bloomington (Indiana), deren Emanationsgehalt während neun Monate je einmal wöchentlich bestimmt wurde. Es ist besonders bemerkenswert, daß abweichend von allen bisherigen Ergebnissen derselbe bei einer der beiden Quellen bis auf den Nullwert sinkt. Allerdings weisen auch diese Quellen von allen auf Schwankungen der Radioaktivität bisher

untersuchten den geringsten Emanationsgehalt auf (Tab. I). Im allgemeinen nimmt der Emanationsgehalt mit der Ergiebigkeit der Quelle zu; dies deutet darauf hin, daß die Radioaktivität der beiden Quellen von der Aufnahme von *Ra-Em* beim Durchsickern des Regenwassers durch den Boden herrührt, sie ist bei nassem Wetter wesentlich größer als bei trockenem [1]). Dagegen findet Steichen, daß der Emanationsgehalt der Thermen von Tuwa (Indien) um so größer ist, je geringer deren Ergiebigkeit. Dieses abweichende Verhalten wird durch die örtlichen Bedingungen zu erklären versucht.

Methode und Genauigkeit der Messung.

Die Bestimmung des Emanationsgehaltes des Kühlen Brünnls geschah mittels eines Fontaktoskopes nach Engler und Sievking der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig (Kapazität des Elektroskopes: 13,4 cm). Alle Messungen wurden in möglichst gleicher Weise durchgeführt, damit alle Fehlerquellen die Resultate in gleicher Art beeinflussen und so diese untereinander vergleichbar bleiben auch für den Fall, daß sie den Emanationsgehalt nicht mit absoluter Genauigkeit wiedergeben; dies ist bekanntlich bei den Fontaktoskopen aus mehrfachen Gründen der Fall. Vor jeder Messung erfolgte die Bestimmung des Normalverlustes der leeren Kanne, der bei Berechnung des Emanationsgehaltes in Abzug gebracht wurde. Sodann wurde 1 Liter Quellwasser sorgfältigst in die Kanne eingebracht, diese gut verschlossen und das Wasser eine halbe Minute lang sehr kräftig geschüttelt. Das Elektroskop wurde möglichst rasch aufgeladen, so daß $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minuten nach Beendigung des Schüttelns mit der Messung des Spannungsabfalles begonnen werden konnte; wegen des Einflusses der aktiven Niederschläge ist es von Wichtigkeit, daß die Messungen immer in möglichst gleicher Zeit nach beendetem Schütteln begonnen werden. Das Aufladen erfolgte bei jeder Messung auf beiderseits etwas über 15 Teilstriche und im Momente, wenn die Blättchen des Elektroskopes die Teilstriche 15 passierten, wurde mittels Stoppuhr die Zeitmessung begonnen, beim Passieren der Teilstriche 10 dieselbe beendet. Dieses Zeitintervall betrug beiläufig 100 Sekunden. Da es sehr schwer er-

1) Die Originalabhandlung Ramseys in Phil. Mag. **30** war dem Verf. derzeit nicht zugänglich. Obige Angaben sind Referaten darüber entnommen, die in den Beibl. zu den Ann. d. Phys. **40**, 120, 1916 und in den Fortschr. d. Physik im Jahre 1915, 71. Jahrg., II. Abt., S. 117 erstattet wurden. Dasselbe gilt von den Untersuchungen Steichens, über welche ganz kurz in den Beibl. **40**, 384, 1916 berichtet wird ohne jede Angabe von Zahlenwerten.

reichbar ist, daß beide Blättchen gleichzeitig die Teilstriche 15 und 10 passieren, beobachtet man den Durchgang eines Blättchens und liest den gleichzeitigen Stand des anderen möglichst rasch ab. Der nach dem Schütteln im Wasser verbleibende Anteil von Emanation wurde mit 2 Proz. in Rechnung gesetzt. Die induzierte Aktivität wurde nicht in Abzug gebracht, auch unterblieb die „Duanesche Korrektion" wegen unvollständiger Ausnutzung der ionisierenden Wirkung der α-Strahlen in einem begrenzten Meßraum (10 l-Kanne), wodurch alle Werte um etwa 15 Proz. vergrößert würden.

Es soll zunächst festgestellt werden, wie groß der Genauigkeitsgrad einer Messung ist und von welchen Umständen derselbe beeinflußt wird.

1. Zeit zwischen Entnahme und Messung des Wassers. Da eine günstige Aufstellung des Fontaktoskopes unmittelbar neben der Quelle nicht möglich war, wurde das Quellwasser an der Auslaufröhre in Literflaschen eingefüllt, dieselben luftfrei verschlossen und vorsichtig nach dem Orte der Messung (k. k. Oberrealschule in Bozen) getragen. Die Zeit zwischen der Entnahme des Wassers und dessen Messung lag zwischen den Grenzen: 15 Min. bis 30 Min. Da nun der Anfangswert der Emanation gegenüber dem nach 15 bzw. 30 Min. noch vorhandenen um 0,2 bzw. 0,4 Proz. höher ist, so beträgt der dadurch bedingte Fehler höchstens 0,2 Proz.

2. Bestimmung der Wassermenge. Unter der wohl zutreffenden Annahme, daß die Bestimmung der Wassermenge mittels Mensur auf 5 cm^3 genau erfolgt, ist der dadurch verursachte Fehler kleiner als $\frac{5}{1000} = {}^1/_2$ Proz.

3. Bestimmung der Zeit. Die Ablesung der Zeit mittels Stoppuhr ist auf $^1/_5$ Sek. genau, mithin der dadurch bewirkte Fehler bei einer Beobachtungsdauer von 100 Sek. kleiner als $^1/_5 : 100 = 0{,}2$ Proz.

4. Ablesung des Elektroskopes. Die Ablesung des Blättchenausschlages des Elektroskopes am Beginn und Ende der Messung ist mit größter Sorgfalt auszuführen, da schon kleine Ablesefehler das Resultat stark beeinflussen. Falls auf Zehntel der Skalenteile genau abgelesen wird — und dies ist die höchste erreichbare Genauigkeit — ergeben sich als Fehlergrenzen folgende Werte:

1. Ablesung:	30,2 Skalenteile	30 Skalenteile	29,8 Skalenteile
2. Ablesung:	19,8 „	20 „	20,2 „
Spannungsabfall in Volt:	47,8 Volt	46,1 Volt	44,4 Volt
Differenz:	1,7 Volt	1,7 Volt	
Fehler in Proz.:	3,7 Proz.	3,7 Proz.	

Es beträgt also hier der bei genauester Ablesung noch mögliche Fehler gegen 4 Proz.; diesem gegenüber sind die früher angeführten ganz beträchtlich geringer. Alle hier angeführten und zahlenmäßig leicht feststellbaren Einflüsse machen das Resultat beinahe auf 5 Proz. ungenau. Dazu kommen noch Schwankungen der induzierten Aktivität je nach der Zeit zwischen Beendigung des Schüttelns und Beginn der Messung ($^1/_2$ bis $^3/_4$ Min.), sowie solche des Emanationsverlustes beim Öffnen des Kannenverschlusses, beim Einbringen des Zerstreuungszylinders sowie durch Diffusion. Es werden also die nach der angewandten Meßmethode erhaltenen Zahlenwerte für den Emanationsgehalt der Quelle mit einer Unsicherheit von 5 Proz. behaftet oder in unserem Falle auf 1 Mache-Einheit genau sein. Man erkennt daraus, daß die kleineren Differenzen in den erhaltenen Zahlenwerten nicht reellen Schwankungen des Emanationsgehaltes zu entsprechen brauchen, da letztere, so lange sie nicht eine gewisse Größe erreichen, ebensowohl durch die Ungenauigkeit im Meßverfahren verursacht sein können. Es ist dies beim Aufsuchen von Zusammenhängen zwischen Emanationsgehalt und meteorologischen bzw. klimatischen Faktoren stets im Auge zu behalten.

Ergebnisse der Messungen.

Das „Kühle Brünnl" (Quelle beim Mulser) in Bozen weist von allen auf ihren Emanationsgehalt untersuchten Quellen des Bozner Porphyrschildes den höchsten Gehalt von durchschnittlich 20 M.E. auf[1]). Die Quelle entspringt nahe dem Mulserhause in der Fraktion Untervirgl am Fuße des Virglberges aus tuffigem Quarzporphyr hart am linken Eisackufer am Wege nach Kampenn etwa 200 m oberhalb der Eisackbrücken. Das Niederschlagsgebiet, welches für die Speisung der Quelle in Betracht kommt (Virglberg und Kohlererberg), hat seinen Abfluß unmittelbar in den Eisack, so daß es für diesen als Flußgebiet erster Ordnung zu bezeichnen ist. Zur Ermittlung von etwaigen Beziehungen zwischen Emanationsgehalt, Niederschlagsmenge und Wasserstand kann daher für letzteren nur der Eisack in Betracht gezogen werden. Diese Messungen erfolgten in unmittelbarer Nähe etwas flußabwärts von der Quelle und sind ebenso wie die Niederschlagsbeobachtungen für die graphische Darstellung den bezüglichen Tabellen des Jahrbuches des hydrographischen Zentralbureaus in Wien entnommen worden[2]).

1) M. Bamberger u. K. Krüse, l. c.

2) Jahrb. d. hydrograph. Zentralbureaus, 18. u. 19. Jahrg. (1910, 1911), A) Niederschlagsbeobachtungen, B) Wasserstandsbeobachtungen. Wien 1913, 1914. VII. Das Etschgebiet.

Ein Teil des Quellwassers rinnt an der Ursprungsstelle durch ein kurzes Auslaufrohr aus dem Fels in einen kleinen Holztrog und diente als Versuchswasser für die durchgeführten Messungen; der andere Teil wird im Innern des Felsens in eine eiserne Rohrleitung eingeführt, durch welche das Wasser mit ganz schwachem Gefälle zum Gasthause „Bozner Hof" abfließt und dort in einen Brunnen ausläuft. Die in der Tab. III angeführten Werte der Ergiebigkeit beziehen sich auf die bei der Quelle selbst ausfließende Wassermenge. Die Gesamtergiebigkeit der Quelle wurde in fünf Fällen dadurch bestimmt, daß unmittelbar nacheinander an den Ausläufen bei der Quelle und dem Brunnen im Bozner Hofe die pro Minute auslaufende Wassermenge gemessen wurde; bei allen diesen Messungen ergab sich ein nahezu konstantes Verhältnis der beiden Ausflußmengen: 41 Proz. bei der Quelle, 59 Proz. beim Brunnen im Bozner Hof. Es erfolgte jedoch an der Quelle während des Zeitraumes der Messungen einige Male eine Regulierung des Einlaufes in die Rohrleitung, wodurch jedesmal eine sprunghafte Änderung der Ausflußmenge beim Kühlen Brünnl verursacht wurde. (Vgl. Tab. III unter Bemerkungen.)

Die folgende Tabelle enthält die Vergleichswerte der Temperatur, Ergiebigkeit und des Emanationsgehaltes für das Quellwasser und das Brunnenwasser im Bozner Hof. Die Temperaturdifferenz zwischen Brunnenwasser und Quellwasser ist verursacht durch den Einfluß der jeweiligen Luft- und Bodentemperatur auf das in der Rohrleitung abfließende Wasser und läßt den jahreszeitlichen Temperaturanstieg unmittelbar erkennen. Bezüglich ihrer Radioaktivität zeigen beide Wässer keinen merklichen Unterschied, so daß also das Wasser beim Durchfließen der ca. 200 m langen Rohrleitung keinen Emanationsverlust erleidet; dies erklärt sich wohl aus dem sehr schwachen Gefälle der Rohrleitung, wodurch das Wasser ohne Durchschüttelung zum Brunnen gelangt und daraus, daß die in der Leitung etwa vorhandene Luft sehr schnell mit Emanation gesättigt sein wird und dann keine weitere aus dem Wasser aufnehmen kann.

Die Ergebnisse der 62 Messungen des Emanationsgehaltes, der Temperatur[1]) und Ergiebigkeit der Quelle aus den Jahren 1910 und 1911 finden sich in der Tab. III übersichtlich zusammengestellt; außerdem enthält diese die Niederschlagsmengen des Beobachtungstages, des Vortages und der Vorwoche sowie den Wasserstand des Eisacks am

1) Die Temperaturmessung erfolgte mit einem geprüften Normalglasthermometer der Firma H. Kapeller in Wien mit $^1/_{10}$ Gradteilung (Nr. 2111).

Tabelle II.

Ergiebigkeit, Temperatur und Emanationsgehalt des Wassers vom Kühlen Brünnl beim Auslaufen an der Quelle und beim Brunnen im Bozner Hof.

Datum der Messung	Auslauf bei der Quelle				Brunnen im Bozner Hof				Ergiebigkeit der Quelle (cm³/min)
	Temperatur des Wassers	Emanationsgehalt in Mache-Einh.	Ergiebigkeit in cm³/min	Ergiebigkeit in Proz. der Gesamtmenge	Temperatur des Wassers	Emanationsgehalt in Mache-Einh.	Ergiebigkeit in cm³/min	Ergiebigkeit in Proz. der Gesamtmenge	
28. III. 11	10,4°	20,6	2925	40,6 Proz.	—	—	4286	59,4 Proz.	7211
14. IV. 11	10,4	20,0	2946	40,5	7,8°	19,8	4320	59,5	7265
6. V. 11	10,5	20,7	2946	40,5	12,0	20,6	4320	59,5	7265
23. V. 11	10,6	20,3	3086	41,7	14,0	20,4	4320	58,3	7406
30. V. 11	10,6	20,5	3086	41,7	15,0	20,3	4320	58,3	7406
Mittel:	10,5°	20,4		41,0 Proz.		20,3		59,0 Proz.	

Tabelle

Nr.	Datum	Tageszeit	Spannungsabfall in Volt pro Stunde u. Liter abzügl. Normalverlust	Mache-Einheiten ($i \cdot 10^3$ st. E.)	Temperatur des Quellwassers	Ergiebigkeit in cm³/min gemessen am Auslaufrohr	Niederschlag in mm		
							des Beobachtungstages	des Vortages	der Vorwoche
	1910				Celsius				
1	7. I.	3h p	1590,9	19,7	10,3	406			
2	14. I.	3h p	1632,5	20,3	10,1	410			1*
3	21. I.	3h p	1430,3	17,8	10,2	401		1	16*
4	28. I.	3h p	1627,5	20,2	10,1	392	4*		6*
5	4. II.	3h p	1685,6	20,7	10,1	450			21*
6	15. III.	4h p	1594,1	19,8	10,1	667		1	6
7	8. IV.	3h p	1717,7	21,3	10,3	347	3	2	10
8	30. IV.	4h p	1694,7	21,0	10,5	466	1		4
9	10. V.	11h a	1556,0	19,3	10,5	413	27	1	48
10	17. V.	10h a	1503,3	18,7	10,6	1098			27
11	24. V.	3h p	1562,9	19,4	10,7	864			6
12	31. V.	11h a	1699,6	21,1	10,7	800			71
13	7. VI.	11h a	1638,8	20,3	10,8	1270		1	15
14	15. VI.	3h p	1627,6	20,2	10,8	831	2	7	36
15	22. VI.	10h a	1541,3	19,1	10,9	2400			1
16	28. VI.	10h a	1540,3	19,1	10,8	2817			49
17	2. VII.	5h p	1760,2	21,8	10,8	2592	18	1	90
18	12. VIII.	3h p	1654,8	20,5	10,9	2945			
19	7. IX.	6h p	1579,5	19,6	10,8	2946			
20	15. IX.	5h p	1628,5	20,2	10,9	2817		1	6
21	22. IX.	5h p	1558,4	19,3	10,8	2592			3
22	30. IX.	5h p	1565,2	19,4	10,9	2592			
23	6. X.	3h p	1633,5	20,3	10,8	2592			6
24	15. X.	3h p	1632,6	20,3	10,8	2160			2
25	22. X.	3h p	1562,5	19,4	10,7	1964	1	6	9
26	5. XI.	3h p	1559,0	19,3	10,5	514	26		40
27	12. XI.	4h p	1538,4	19,1	10,5	1117			14
28	17. XI.	4h p	1508,7	18,7	10,5	1098	6		32*
29	24. XI.	3h p	1541,4	19,1	10,3	1062			5
30	3. XII.	4h p	1534,5	19,0	10,3	527	2	1	3

III.

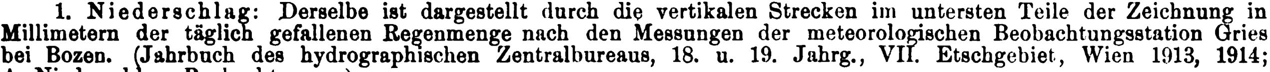
Wasserstand des Eisack am Morgen des Beobachtungstages bezogen auf das Jahresmittel	Bemerkungen über das Wetter in den der Messung vorangehenden Tagen sowie über besondere Beobachtungen an der Quelle	
cm		
— 32	Wolkenlos, ohne Niederschläge.	
— 32	Meist schönes Wetter.	
— 32	Schneefall, hernach Regen.	
— 42	Schwacher Schneefall am 24., sonst schön und kalt.	
fehlt	Feucht und trüb, Schneefall.	
— 32	Regnerisch.	
— 20	Kühl, bewölkt, schwache Niederschläge.	
+ 8	Keine bedeutenden Niederschläge.	
+ 4	Trüb, kühl und regnerisch. Heftiger Regen am 8. mit Schneefall auf den Bergen.	
+ 38	Schneeschmelze im Gebirge; das Wasser schmeckt nach Schneewasser.	
+ 82	Warm, bewölkt. Gewitterregen. Schneeschmelze auf den Bergen beendet.	
+ 83	Heftiger Gußregen am 27.; seitdem ohne Niederschläge (Regenhöhe 69 mm).	
+ 94	Warm. Gewitterregen am 4., 5. und 6.	
+ 94	Am 10. nachts Gewitter mit starkem Gußregen, seitdem unbeständig mit zeitweisen Niederschlägen.	
+ 68	Zeitweilig sehr schwache Niederschläge.	
+ 88	Heftige Regengüsse am 26. (Regenhöhe 45 mm), Hochwasser im Eisack, höchster Wasserstand des Jahres + 138 cm am 27.	
fehlt	Täglich Regenfälle.	
+ 43	Warm und schön.	
+ 8	Veränderlich, ohne Niederschläge.	
+ 8	Veränderlich, geringe Niederschläge.	Aus einer Felsspalte neben der Quelle floß ebenfalls Wasser aus, dessen Emanationsgehalt nach einer Messung vom 22. X. 19,7 M.E. und die Temperatur 10,7° betrug.
+ 8	Schönes Wetter.	
— 2	Warm und schön.	
— 7	Stärkerer Regen am 4.	
— 7	Schön, ohne Niederschläge.	
— 12	Kühl, schwache Niederschläge am 20., 21. und 22.	
— 17	Mehrmals Regen. Die starke Verminderung der Ergiebigkeit beim Auslaufrohr der Quelle ist jedenfalls bedingt durch die Regulierung des Einlaufes zum Brunnen im Bozner Hof, die zwischen dieser und der vorhergehenden Messung vorgenommen wurde.	
— 17	Kalt, mehrmals Regen mit Schneefall auf den Bergen.	
— 22	Starker Schneefall am 14. mit darauffolgendem Regen.	
— 22	Schön und kalt, ohne Niederschläge.	
— 27	Meist bewölkt.	

Tabelle

Nr.	Datum	Tageszeit	Spannungsabfall in Volt pro Stunde u. Liter abzügl. Normalverlust	Mache-Einheiten ($i \cdot 10^3$ st. E.)	Temperatur des Quellwassers	Ergiebigkeit in cm³/min gemessen am Auslaufrohr	Niederschlag in mm		
							des Beobachtungstages	des Vortages	der Vorwoche
					Celsius				
31	10. XII.	12h p	1192,3	14,8	10,5	4320		30	83
32	17. XII.	2h p	1436,1	17,8	10,4	1246	14		29
33	24. XII.	10h a	1400,2	17,4	10,3	1322			7
34	28. XII.	11h a	1538,6	19,1	10,3	1322			
	1911								
35	3. I.	3h p	1573,6	19,5	10,3	1062		1*	1*
36	10. I.	11h a	1456,9	18,1	10,2	876			
37	21. I.	4h p	1472,0	18,3	10,3	1098			
38	28. I.	2h p	1541,5	19,1	10,3	1063			
39	4. II.	4h p	1478,1	18,3	10,3	1045			
40	7. II.	1h p	1526,7	18,9	10,3	1080			
41	16. II.	3h p	1533,1	19,0	10,3	1137			
42	21. II.	11h a	1505,5	18,7	10,2	1223			
43	25. II.	11h a	1484,9	18,4	10,3	1323	1	1	2
44	2. III.	3h p	1549,9	19,2	10,3	1323	4		7
45	14. III.	11h a	1653,9	20,5	10,4	3927	2*	6	8
46	21. III.	11h a	1650,0	20,5	10,4	2946	4	1	5
47	28. III.	11h a	1660,6	20,6	10,4	2925		7	19
48	4. IV.	11h a	1603,0	19,9	10,4	2946			6
49	8. IV.	4h p	1599,5	19,9	10,4	2946			2
50	14. IV.	10h a	1614,1	20,0	10,4	2946			
51	25. IV.	10h a	1641,6	20,4	10,5	3240			1
52	29. IV.	2h p	1659,3	20,6	10,5	3240	25		26
53	6. V.	11h a	1670,4	20,7	10,5	2946			13
54	20. V.	4h p	1695,9	21,0	10,6	3240		2	12
55	23. V.	11h a	1637,2	20,3	10,6	3086			6
56	30. V.	4h p	1651,5	20,5	10,6	3086			13
57	16. VI.	6h p	1592,7	19,8	10,6	3086			35
58	22. VI.	11h a	1610,0	20,0	10,7	3086			40
59	30. VI.	5h p	1605,8	19,9	10,7	3240	1		19
60	12. X.	5h p	1792,7	22,2	10,7	2760			29
61	14. XI.	3h p	1473,9	18,3	10,6	3284		6	64
62	21. XII.	11h a	1634,0	20,3	10,6	3268		1	11*

III. (Fortsetzung.)

Wasserstand des Eisack am Morgen des Beobachtungstages bezogen auf das Jahresmittel	Bemerkungen über das Wetter in den der Messung vorangehenden Tagen sowie über besondere Beobachtungen an der Quelle
cm	
+ 3	Fünf Tage hindurch (vom 5.—9.) starke, warme Regenfälle; bis hoch in das Gebirge kein Schneefall. Das Wasser schmeckt nach Regenwasser.
— 17	Trüb und mild, regnerisch.
— 27	Wolkenlos, kalt, ohne Niederschläge, keine Schneedecke.
— 27	Kühl, ohne Niederschläge, keine Schneedecke.
— 32	Kalt und windig; vom 2. auf den 3. schwacher Schneefall.
— 37	Kalt, ohne Niederschläge.
— 37	Erst kalt, dann mild, schön, ohne Niederschläge; keine Schneedecke.
— 37	
— 42	
— 37	Schön und kalt, ohne Niederschläge; keine Schneedecke.
— 42	
— 42	
— 42	Schön und kühl, ohne Niederschläge; keine Schneedecke.
— 42	Zeitweise bewölkt, mild, ohne Niederschläge; keine Schneedecke.
— 42	Am 13. und 14. Regen mit Schneefall im Gebirge. Reparatur an der Quelle vorgenommen.
— 42	Mild und regnerisch.
— 22	Mehrstündige Regenfälle in den Vortagen.
— 22	Zeitweise trüb, ohne Niederschläge.
— 32	Trüb und kühl, Schneefall auf den Bergen.
— 32	Kühl und windig.
+ 8	Warm, schön, ohne Niederschläge. Schneeschmelze im Gebirge.
+ 13	
+ 18	Warm, ohne bedeutende Niederschläge. Schneeschmelze im Gebirge.
+ 38	Regenfälle.
+ 18	Ohne Niederschläge.
+ 43	Regen am 25. und 28.
+ 46	Am 15. und 16. ohne Regen; vorher starke Niederschläge. Am 15. früh Neuschnee im Gebirge, Hochwasser im Eisack.
+ 53	Am 19. und 20. starke Regengüsse und Hochwasser; höchster Wasserstand des Jahres des Eisack + 98 cm am 20.
+ 28	Schön und warm.
+ 8	Vom 3. bis 9. täglich Niederschläge, dann schön.
— 2	Regnerisch.
— 22	Ohne wesentliche Niederschläge.



Erläuterung zu den graphischen Darstellungen.

1. Niederschlag: Derselbe ist dargestellt durch die vertikalen Strecken im untersten Teile der Zeichnung in Millimetern der täglich gefallenen Regenmenge nach den Messungen der meteorologischen Beobachtungsstation Gries bei Bozen. (Jahrbuch des hydrographischen Zentralbureaus, 18. u. 19. Jahrg., VII. Etschgebiet, Wien 1913, 1914; A. Niederschlags-Beobachtungen.)

2. Wasserstand des Eisack: Die erste über den vertikalen Strecken verlaufende Kurve stellt den Wasserstand eines jeden Tages dar, gemessen in der Zeit zwischen 7h und 8h morgens in unmittelbarer Nähe des Kühlen Brünnls (Untervirgl in Bozen). Für den Februar und Juli 1910 fehlen die Beobachtungen. Die rechts der Kurve angegebenen Zahlen bedeuten die Wasserhöhe über bzw. unter dem mittleren Wasserstand in Zentimetern. (Jahrb. d. hydrogr. Zentralbureaus, 18. u. 19. Jahrg., VII. Etschgebiet, Wien 1913, 1914; B. Wasserstands-Beobachtungen.)

3. Ergiebigkeit der Quelle: Der nächste Linienzug zeigt die Wassermenge, die an den Tagen der Messung aus dem Auslaufrohre bei der Quelle ausfloß, ausgedrückt in Litern pro Minute. Zwischen zeitlich weitabstehenden Beobachtungen wurden die Verbindungslinien nur gestrichelt. Die zwei Unterbrechungen des Linienzuges sollen andeuten, daß in der Zwischenzeit der betreffenden Beobachtungen eine Reparatur an der Quelle vorgenommen wurde (vgl. die Anmerkungen in der Tab. III).

4. Emanationsgehalt der Quelle: Dieser ist in seinem Verlaufe wiedergegeben durch den obersten Linienzug, bei dem — gleichwie im darunter verlaufenden — zeitlich weitabstehende Werte durch gestrichelte Linien verbunden sind. Die links beigefügten Zahlen bedeuten Mache-Einheiten. Der Mittelwert aller eingezeichneten 59 Beobachtungen: 19,6 M.E. ist durch die Gerade dargestellt, um welche die Einzelwerte schwanken.

Morgen des Beobachtungstages. In den Anmerkungen findet sich eine kurze Charakteristik des Wetters in den der Messung vorangehenden Tagen. Auch sind dort alle besonderen Wahrnehmungen vermerkt, die an der Quelle gemacht wurden. Außerdem wurden der Emanationsgehalt, die Ergiebigkeit, der tägliche Wasserstand und Niederschlag von Anfang 1910 bis 1. Juli 1911 graphisch dargestellt; das zweite Halbjahr 1911 wurde dabei nicht einbezogen, weil von diesem nur drei Beobachtungen vorliegen.

Die Temperatur der Quelle ist als sehr konstant zu bezeichnen, da dieselbe im Laufe eines Jahres nur zwischen 10,1^{0} und 10,9^{0} schwankt. Dieser Umstand läßt erkennen, daß die Quelle keine Beimengungen von Oberflächenwasser enthält, welches den Emanationsgehalt stark erniedrigen würde. Die vorliegenden Beobachtungen lassen daher keine Untersuchung zu, ob und was für ein Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Emanationskonzentration der Quelle besteht. Quellen mit starken Temperaturschwankungen werden auch solche ihrer Radioaktivität aufweisen, beide sind aber dann bedingt durch Vermischung des Quellwassers mit oberflächlichem Tagwasser, das sich bald nach dem Einsickern in den Erdboden mit dem aus größeren Tiefen kommenden Quellwasser vereinigt.

Die Ergiebigkeit der Quelle zeigt sehr starke Schwankungen: jedoch ist — wie schon oben bemerkt wurde — zu beachten, daß die in der Tabelle angeführten Zahlenwerte sich auf die Auslaufmenge an der Quelle selbst beziehen und daher nur ein beiläufiges Maß der Gesamtergiebigkeit der Quelle darstellen. Alle Schwankungen in der Wassermenge werden sich natürlich bei diesem Auslaufe am stärksten bemerkbar machen, da bei genügend großer Ergiebigkeit der von der Quelle gespeiste Brunnen im Bozner Hofe mit einer nahezu konstanten Wassermenge versorgt wird, nämlich mit jener Menge, welche die Rohrleitung dorthin faßt. Es ist dies auch aus Tab. II sehr gut zu erkennen: Während in den dort angeführten Fällen die gesamte Wassermenge der Quelle um 195 cm^3/min ansteigt, d. h. um 2,7 Proz., steigt die bei der Quelle auslaufende Menge um 161 cm^3/min, also um 5,5 Proz., dagegen jene beim Brunnen im Bozner Hofe nur um 34 cm^3/min oder 0,8 Proz.

Die geringste Wassermenge wies der Januar 1910 auf (Minimum 392 cm^3/min), die höchste der Dezember des gleichen Jahres mit 4320 cm^3/min am 10. Dezember 1910, verursacht durch fünftägigen heftigen und warmen Regen ohne Schneefall auf den Bergen der Umgebung. An diesem Tage weist auch der Emanationsgehalt einen ab-

norm niedrigen Wert von nur 14,8 M.E. auf und erreicht erst nach Verlauf von nahezu drei Wochen den normalen Stand. Vermutlich erfolgte bei diesen starken Niederschlägen ein Wassereinbruch in die inneren Quellgänge. Dieses neu zufließende Wasser war weniger aktiv, möglicherweise sogar inaktiv und drückte dadurch den Emanationsgehalt der Quelle stark herunter. Es möge dazu noch bemerkt werden, daß die zwei in der näheren Umgebung des Kühlen Brünnls entspringenden Quellen, nämlich die Quelle bei der Rhomberg-Säge am Wege nach Kampill mit 3,0 M.E. und die Trinkwasserquelle auf dem Virgl mit 6,8 M.E., einen im Vergleich zu diesem geringen Emanationsgehalt aufweisen [1]).

Im allgemeinen hält die Ergiebigkeit der Quelle mit dem Wasserstand des Eisacks ziemlich gleichen Schritt; der starke Anstieg der Ergiebigkeit am 14. März 1911 trotz unverändertem Wasserstand ist jedenfalls nur durch eine vor dieser Messung vorgenommene Reparatur an der Quelle verursacht worden, dasselbe gilt auch von der stark verringerten Ausflußmenge am 5. November 1910 (vgl. Tab. III).

Über den Zusammenhang zwischen Emanationsgehalt und Ergiebigkeit kann gesagt werden, daß im allgemeinen der Emanationsgehalt mit der Ergiebigkeit wächst. Ordnet man die Beobachtungen nach dem Wasserreichtum in drei Gruppen und berechnet jedesmal den mittleren Emanationsgehalt, so ergibt sich:

Ergiebigkeit:	unter 1,5 min lit	1,5 bis 3,0 min lit	über 3,0 min lit
Emanationsgehalt (Mittel)	19,3 M.E. (32 Beob.)	20,0 M.E. (16 Beob.)	20,3 M.E. (10 Beob.),

wobei von dem oben erwähnten Werte von 14,8 M.E. bei maximaler Ergiebigkeit der Quelle aus dem angeführten Grunde abgesehen wurde.

Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Beobachtungen von Mache und Bamberger an 109 Quellen des Tauerntunnels, die alle aus sehr gleichartigem Gestein (Tauerngranit) entspringen. Die genannten Verfasser kommen dabei zur Ansicht, „daß es der Hauptsache nach nicht die Quellgänge sind, in denen das Wasser die Emanation aufnimmt, sondern daß vielmehr diese dem Wasser schon auf der Gebirgsoberfläche aus dem verwitterten Gestein, durch und über das es strömt, zugeführt wird. Je rascher es von dort zur Ausflußstelle kommt, je wasserreicher also die betreffende Quellader ist, desto weniger wird von der aufgenommenen Emanation durch radioaktiven Zerfall und durch Kontakt mit der in den Klüften enthaltenen Luft verloren gehen“. Es

1) Bamberger u. Krüse, Wien. Ber. **119**, 1910; **120**, 1911.

ergaben nämlich Versuche mit frischem und verwittertem Granit, daß letzterer an Luft oder Wasser 400- bis 500mal soviel Emanation abgibt als frisches Gestein[1]).

Im Niederschlagsgebiet des Kühlen Brünnls liegt nun allerdings der Porphyr nur in vertikalen Wänden oberhalb der Quelle offen zutage, während die geneigten Hänge und horizontalen Flächen durchwegs mit Vegetation bewachsen sind, so daß die Verhältnisse hier nicht gleich sind mit jenen beim Tauerntunnel, wo ausgedehnte Gesteinsflächen dem direkten zersetzenden Einfluß der Atmosphärilien ausgesetzt sind, es ist jedoch gerade in der Nähe der Quelle der Porphyr sehr tuffig und brüchig[2]). Das Gestein in dem Steinbruche außerhalb des Kühlen Brünnls sowie im oberen Teile der Virglbahn, wo dasselbe durch den Bahnbau freigelegt ist, erscheint viel weniger zersetzt und sieht sehr frisch aus.

Über die Ursache der Emanationsschwankungen des Quellwassers ergeben die vorgenommenen Beobachtungen folgendes: Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß von den äußeren Faktoren, welche den Emanationsgehalt einer Quelle beeinflussen, die Niederschlagsverhältnisse an erster Stelle stehen und deshalb wurden diese auch ganz besonders berücksichtigt. Wenn auch die Werte der einzelnen Messungen eine Gesetzmäßigkeit unmittelbar nicht erkennen lassen, so ist dies doch der Fall, wenn man zur Bildung von Mittelwerten schreitet. Es ergibt sich dann im allgemeinen ein um so höherer Emanationsgehalt, je größer der in den Vortagen der Messung gefallene Niederschlag. Nur sehr starke Niederschläge scheinen den Emanationsgehalt wiederum etwas herabzudrücken, wie ja am deutlichsten an dem starken Regen im Dezember 1910 zu ersehen ist, wo die Radioaktivität den abnorm niederen Wert von 14,8 M.E. erreicht. Aus anderen Begleitumständen wurde jedoch oben für diesen Fall die Meinung vertreten, es handle sich hier um eine Beimischung inaktiven oder schwächer aktiven Wassers. Wenn man daher dieses Ergebnis vom 10. XII. 10 und eventuell auch noch das nach 7 Tagen erhaltene aus der Mittelbildung ausschaltet, dann würde auch bei den starken Niederschlägen noch ein geringes Ansteigen des Emanationsgehaltes sich ergeben. Dies zeigt die folgende Tab. IV, wo die ein-

---

1) Mache u. Bamberger, Radioaktivität der Gesteine u. Quellen des Tauerntunnels. Wien. Ber. **203**, 356, 1914.

2) Vgl. dazu die mikroskop. Untersuchung von vier Gesteinsproben dieses Porphyrs. Jahrb. d. Geolog. Reichsanstalt **64**, 211—214, 1914.

zelnen Messungen geordnet sind nach den in der Vorwoche gefallenen Niederschlägen (Tab. III) und der Mittelwert aller in eine Gruppe gehörigen Beobachtungen angegeben ist.

Tabelle IV.

Mittelwerte des Emanationsgehaltes für verschiedene Niederschlagsmengen.

Niederschlag der Vorwoche	Mittelwert des Emanationsgehaltes	Zahl der Beobachtungen
0 mm	19,1 M.E.	13
1— 5 „	19,7 „	12
5—10 „	19,8 „	12
10—20 „	20,0 „	9
20—40 „	19,8 (20,0)[1] M.E.	10 (9)
über 40 „	19,5 (20,2)[2] „	7 (6)

Außerdem zeigt der Emanationsgehalt auch jahreszeitliche Schwankungen, indem derselbe im Winter unter, im Frühling und Sommer über dem Jahresmittel liegt; im Herbste ergibt der zweijährige Durchschnitt gerade das Jahresmittel aus diesen beiden Jahren. Diese Erscheinungen lassen sich auch aus den meteorologischen Verhältnissen der einzelnen Jahreszeiten erklären. Im Winter sind die Niederschläge sehr gering oder sie fallen in fester Form und bilden dann eine Schneedecke, die ein Ausströmen von Emanation aus dem Erdboden in die Luft hemmt; somit findet in dieser Zeit eine Anreicherung von Emanation in den Gesteinsklüften statt, welche dann vom Wasser der Frühjahrsregen und der Schneeschmelze aufgenommen und den Quellen zugeführt wird. Es zeigt daher das Frühjahrsmittel des Emanationsgehaltes im zweijährigen Durchschnitt den höchsten Wert an. In den Herbstmonaten sinkt dann derselbe auf den normalen Wert und erreicht in den Wintermonaten sein Minimum. Besonders im niederschlagsarmen Winter (Januar—Februar 1911) hält sich der Emanationsgehalt konstant auf niedrigem Wert; es beträgt der Mittelwert der neun Beobachtungen in diesen beiden Monaten nur 18,7 M.E. Während der Zeit der Frühjahrsregen im März steigt derselbe dann allmählich bis zu 20,6 M.E. an.

Wenn es unmittelbar nach Schneefall regnet (21.I.10 und 17.XI.10),

1) Bei Ausschaltung der Messung vom 17. XII. 10 (17,8 M.E.).
2) Bei Ausschaltung der Messung vom 10. XII. 10 (14,8 M.E.).

dann tritt — wenigstens nach den zwei vorliegenden Beobachtungen — eine Verringerung des Emanationsgehaltes ein.

Die folgende Tabelle enthält die Mittelwerte in den einzelnen (meteorologischen) Jahreszeiten der beiden Beobachtungsjahre sowie deren Jahresmittel.

Tabelle V.

Mittelwerte des Emanationsgehaltes in den verschiedenen Jahreszeiten.

	1. Jahr	Zahl der Beobacht.	Em.-Gehalt	2. Jahr	Zahl der Beobacht.	Em.-Gehalt	2 Jahre	Zahl der Beobacht.	Em.-Gehalt
Winter. .	1910	5	19,8	1910/11	14	18,3	1910—11	19	18,7
Frühling.	„	7	20,1	1911	13	20,3	„	20	20,2
Sommer .	„	6	20,2	„	3	19,9	„	9	20,1
Herbst. .	„	11	19,5	„	2	20,2	„	13	19,6

1. Jahresmittel: 1. I. 10 bis 1. XII. 10, 29 Beobachtungen: 19,85 M.E.
2. Jahresmittel: 1. XII. 10 bis 1. XII. 11, 32 „ 19,40 „
Gesamtmittel: 1. I. 10 bis 1. XII. 11, 61 „ 19,61 „

Die hier auf Grund der gemachten Beobachtungen ermittelten Beziehungen zwischen dem Emanationsgehalt und der Ergiebigkeit der Quelle sowie der Niederschläge sind noch sehr allgemein und ergeben keinen genaueren Zusammenhang zwischen den einzelnen Größen. Zu diesem Zwecke müßten weitere zahlreiche Beobachtungen angestellt werden, womöglich mit einer Apparatur, die einen höheren Grad von Genauigkeit verbürgt als das in Verwendung gestandene Fontaktoskop. Die Beobachtungen wären insbesondere durchzuführen in niederschlagsfreien Zeitperioden, bei anhaltenden Niederschlägen und nach solchen, nach Gewitter- und Gußregen sowie nach Schneefällen und während der Schneeschmelze. Der Verfasser hofft, daß es ihm nach Kriegsschluß möglich sein werde, derartige Untersuchungen, aus denen sich dann weitere Aufschlüsse über die Ursache der Emanationsschwankungen einer Quelle ergeben könnten, an einer anderen radioaktiven Quelle durchzuführen.

Innsbruck, im April 1917.

(Eingegangen 16. April 1917.)

Besprechungen.

St. Meyer und **E. v. Schweidler, Radioaktivität.** 541 S. mit 87 Abbildungen. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig und Berlin, 1916. Preis 24 Mark.

Die Erscheinungen der Radioaktivität sind in zahlreichen kleinen Schriften in verschiedener Weise behandelt worden, außerdem in den umfangreichen Büchern von M. Curie (erschienen 1910) und von E. Rutherford (neue Auflage 1912). Gleichwohl ist das Buch von Meyer und Schweidler zu begrüßen. Denn so vorzüglich die Bücher von Curie und Rutherford sind, so stellt dasjenige von Meyer und Schweidler doch einen erheblichen Fortschritt ihnen gegenüber dar. Dieser beruht weniger darin, daß in ihm auch die Forschung seit dem Jahre 1910 berücksichtigt ist, als vielmehr darin, daß die Erscheinungen der Radioaktivität übersichtlicher, vollständiger und trotzdem in kürzerer Fassung und ohne Bevorzugung einer Nationalität objektiver dargestellt sind.

Seit der Entdeckung der Radioaktivität sind 20 Jahre vergangen. In diesem Zeitraum haben die neuen Erscheinungen sowohl von physikalischer wie von chemischer Seite eine so eingehende Bearbeitung erfahren, wie bisher wohl kein anderes naturwissenschaftliches Sondergebiet; selbst der Fachmann konnte schließlich kaum mehr alle einzelnen Veröffentlichungen eingehend verfolgen. So kam es, daß heute die Radioelemente zum Teil genauer als andere Elemente erforscht sind; auch kam es nicht selten vor, daß Arbeiten über denselben Gegenstand in überflüssiger Weise wiederholt wurden, und hin und wieder arteten radiologische Veröffentlichungen in Kleinigkeitskrämerei und Künstelei aus. Bei dieser Lage der Dinge mag das Buch von Meyer und Schweidler eine heilsame Wirkung ausüben. Es macht nämlich die ungemein reiche Literatur über Radioaktivität leicht zugänglich, so daß jeder, der sie vermehren will, zunächst nachsehen mag, ob denn die geplante Untersuchung nicht schon von anderer Seite weggenommen ist, und ob sie denn gemessen am Ganzen auch einen wünschenswerten Fortschritt bringen kann. Vielleicht gewinnt mancher Leser auch den Eindruck aus dem Buch, daß die Erscheinungen der Radioaktivität fast bis zur Langeweile durchforscht sind und ruhig für ein halbes oder ganzes Jahrzehnt aus dem anspruchsvoll behaupteten Vordergrund des Interesses und der Zeitschriften vor anderen unerforschten Erscheinungen zurücktreten können.

Außer dieser Bedeutung des Meyer-Schweidlerschen Buches für den Fachmann hat es für denjenigen Physiker, Chemiker und Mediziner großen Wert, der sich über die Radioelemente und ihre Strahlung eingehend unterrichten und aus dem großen Gebiete rasch diejenigen Teile herausfinden will, die ihn interessieren. Die Einteilung ist nämlich so sachgemäß, daß nichts zu wünschen übrig ist. Im ersten Kapitel wird eine historische Einleitung gegeben, das zweite handelt von den Prozessen der radioaktiven Umwandlung, das dritte von den Prozessen der radioaktiven Strahlung, das vierte von den Wirkungen der radioaktiven Strahlung, das

fünfte von Maßen und Meßmethoden, das sechste von der Chemie der Radioelemente, das siebente von der Radioaktivität in Geophysik und kosmischer Physik; ein Namen- und Sachverzeichnis erleichtert das Nachschlagen im Buche.

Daß die Entwicklungen des Buches überall auf der wissenschaftlichen Höhe stehen, braucht nicht hervorgehoben zu werden; dafür bürgen die Namen der Verfasser. Alles in allem ist das Meyer-Schweidlersche Buch ein klassisches Werk, das wohl bald in keiner physikalischen, chemischen oder größeren medizinischen Bibliothek fehlen wird. Stark.

W. Trabert, Meteorologie, 4., z. T. umgearbeitete Aufl. von A. Defant. 147 S. Sammlung Göschen. Verlag von G. J. Göschen, Berlin und Leipzig. Preis 1 Mark.

Auf engem Raume wird in dem Büchlein die gesamte Meteorologie dargestellt, und zwar für einen Leser, der nicht bloß in der Meteorologie, sondern sogar in der Physik ein Laie ist; dabei soll die Darstellung wissenschaftlich streng sein. Hieraus erhellt die Schwierigkeit der Aufgabe, welche sich die Verfasser gestellt haben. Man kann sagen, daß ihnen die Lösung verhältlich gut gelungen ist, und wer bei einiger physikalischer Vorbildung über die Grundzüge der Physik der Atmosphäre sich unterrichten will, wird es mit Hilfe des kleinen Buches erreichen. Freilich wird es einer künftigen Auflage zum Vorteile gereichen, wenn auf Vollständigkeit verzichtet und die Behandlung der wichtigen Erscheinungen vertieft wird. Stark.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

Ch. B. Bazzoni, Experimental determination of the ionization potential of helium. Phil. Mag. **32**, 566—575, 1916.

E. Branly, Conductibilités de l'air et du mica. C. R. **163**, 943—948, 1916.

H. A. Bumstead, On the ionization of gases by alpha rays. Phys. Rev. 8, 715—720, 1916.

W. Germershausen, Über die Elektronenemission des Calciumoxyds in Gasen und im extremen Vakuum. Ann. d. Phys. **51**, 705—767, 847—880, 1916.

F. v. Hauer, Bemerkung zur Ionisierung der Gase durch Wärmebewegung. Phys. Ztschr. **18**, 98—99, 1917.

H. B. Loeb, On the mobilities of gas ions in high electric fields. Phys. Rev. **8**, 633—650, 1916.

R. A. Millikan, The existence of a subelectron? Phys. Rev. **8**, 595—625, 1916.

N. H. Ricker, The electrical conductivity of a Bunsen flame for small distances between the electrodes. Phys. Rev. 8, 626—632, 1916.

M. Volmer, Die lichtelektrische Ionisierung von Lösungen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 186—189, 1917.

M. Wolfke, Stoßionisation der Gase durch Wärmebewegung. Phys. Ztschr. **18**, 34—35, 1917.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

W. Frey, Potentialmessungen im Lichtbogen. 35 S. Diss. Basel 1916.

W. Germershausen, Über die Elektronenemission des Calciumoxyds in Gasen und im extremen Vakuum. Ann. d. Phys. **51**, 705—767, 1916.

Ch. E. Guye, Champ moléculaire et décharge disruptive. (2me note.) Arch. sc. phys. et nat. **42**, 374—377, 1916.

G. Hirschel, Der elektrische Funke als Zerstäuber von Lösungen und seine Verwendung zur Erzeugung einer monochromatischen Lichtquelle. Rec. trav. chim. d. Pays-Bas **34**, 110—115, 1916.

E. Reiche, Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Luft. Ann. d. Phys. 52, 109—133, 1917.
La Rosa, Arco e bagliore. Cim. 11, 48—66, 1916.
G. Zanobini, Sulla lunghezza dello spazio oscuro catodico. Cim. 11, 193 bis 206, 1916.

3. Elektrische Strahlen.

H. A. Bumstead, On the ionization of gases by alpha rays. Phys. Rev. 8, 715—720, 1916.
A. J. Dempster, The properties of slow canal rays. Phys. Rev. 8, 651 bis 662, 1916.
Ch. E. Guye et Ch. Lavanchy, Vérification expérimentale de la formule de Lorentz-Einstein par les rayons cathodiques de grande vitesse. Arch. sc. phys. et nat. 42, 353—373, 441—448, 1916.
V. F. Heß u. R. W. Lawson, Über die Zählung von β-Strahlen nach der Methode der Stoßionisation. Wien. Ber. 125, 661—674, 1916.
K. Norden, Die Technik der Kathodenstrahlen. Ztschr. f. Feinmech. 25, 24—28, 35—36, 1917.
A. Righi, Sul moto dei ioni (ed elettroni) in un campo elettrico e magnetico e su diversi fenomeni che ne dipendono. Cim. 11, 5—47, 1916.
M. Wolfke, Über Schwärzungsparabeln der Kanalstrahlen auf Trockenplatten. Phys. Ztschr. 18, 128—130, 1917.

4. Die Ionen in Metallen.

A. Allmenti, Il fenomeno di Hall in una lamina circolare. Cim. 11, 217 bis 220, 1916.
C. Benedicks, Un effet nouveau, relatif à la thermo-électricité et à la conductibilité thermique des métaux. C. R. 163, 751—753, 1916.
P. W. Bridgman, The resistance of metals under pressure. Proc. Nat. Acad. Amer. 3, 10—12, 1917.
F. v. Hauer, Zur Theorie der freien Elektronen in Metallen. Phys. Ztschr. 18, 149—151, 1917.
G. N. Lewis and Th. B. Hine, Electrical conduction in dilute amalgams. Proc. Nat. Acad. Amer. 2, 634—638, 1916.
J. M. Miller, Effective resistance and inductance of iron and bimetallic wires. Bull. Bur. of Stand. 12, 207—268, 1915.
H. Rausch v. Traubenberg, Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bei sehr hohen Stromdichten. Phys. Ztschr. 18, 75—78, 1917.
R. C. Tolman and T. D. Stewart, The mass of the electric carrier in copper, silver and aluminium. Proc. Nat. Acad. Amer. 3, 58—59, 1917.
S. Weber and E. Oosterhuis, On the electric resistance of thin films of metal. Proc. Amsterdam 19, 597—608, 1916.

5. Ionisation in Elektrolyten.

N. Dhar, Recent advances in the theory of electrolytic dissociation. Medd. Vet. Nobelinstit. 3, Nr. 15, 1916.

W. D. Harkins, R. E. Hall and **W. A. Roberts,** Studies on the cobalt ammines. I. Various ionization types as determined by the freezing-point lowering in aqueous solution, together with conductance measurements. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2643—2658, 1916.

W. D. Harkins and **W. J. Pearce,** Ionization and solubility relations of salts of higher types. IV. Intermediate ions in solutions of uni-bivalent salts and of lanthanum iodate, a tri-univalent salt. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2679—2709, 1916.

M. J. Huizinga, Electrolytic phenomena of the molybdenite-detector. Proc. Amsterdam **19**, 512—513, 1916.

J. Kendall, The spezific conductivity of pure water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1480—1496, 1916.

F. G. Keyes and **W. J. Winninghoff,** The conductance of solutions of certain jodides in isoamyl and propyl alcohols. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1178—1188, 1916.

J. A. Muller, Sur l'ionisation de l'acide sulfurique et du sulfate neutre de potassium en solutions aqueuses de concentrations moyennes. Bull. soc. chim. **19**, 438-441, 1916.

M. Randall, The extrapolation of conductance values. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 788—792, 1916.

H. C. S. Snethlage, Anomalie von starken Elektrolyten. Chem. Weekblad 1916, 314—333.

B. de Szyszkowski, The actual state of the theory of electrolytic dissociation in water and nonaqueous solvents. Medd. Vet. Nobelinstit. **3**, Nr. 11, 1916.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

P. Debye, Konzentrationselement und Brownsche Bewegung. Phys. Ztschr. **18**, 144—148, 1917.

F. H. Getman, A study of the lead electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 792—801, 1916.

G. Gouy, Sur la fonction électrocapillaire. Ann. de phys. **6**, 5—36, 1916.

C. J. Kruisheer, Die spezifische Wärme der Salze in Beziehung zur Thermodynamik der Normalelemente. 58 S. Diss. Utrecht 1916.

R. J. A. Mees, Thermodynamik des Clarkschen Normalelementes. 93 S. Diss. Utrecht 1916.

J. M. Nelson and **W. V. Evans,** The electromotive force developed in cells containing nonaqueous liquids. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 82—83, 1917.

F. M. Seibert, G. A. Hulett and **H. S. Taylor,** Standard cells and the Nernst heat theorem. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 38—52, 1917.

D. P. Smith and **F. H. Martin,** The occlusion of hydrogen by a palladium cathode. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2577—2594, 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. Einstein, Zur Quantentheorie der Strahlung. Phys. Ztschr. **18**, 121 bis 128, 1917.

R. Gans u. **A. P. Miguez**, Über die Brechbarkeit von Licht sehr geringer Intensität. Ein Beitrag zur Quantentheorie. Ann. d. Phys. **52**, 291 bis 307, 1917.

E. H. Kennard, On unipolar induction: another experiment and its significance as evidence for the existence of the aether. Phil. Mag. **33**, 179—190, 1917.

R. H. Kent, A note on radiation. Phil. Mag. **33**, 223—224, 1917.

M. Planck, Zur Theorie des Rotationsspektrums. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 43—47, 1917.

E. Reichenbächer, Grundzüge zu einer Theorie der Elektrizität und der Gravitation. Ann. d. Phys. **52**, 134—173, 1917.

E. Reichenbächer, Nachtrag zu der Arbeit: „Grundzüge zu einer Theorie der Elektrizität und der Gravitation". Ann. d. Phys. **52**, 174—178, 1917.

W. F. G. Swann, Equipartition of energy and radiation theory. Phil. Mag. **33**, 64—82, 1917.

M. Walker and **W. W. Stainer**, An inquiry into the possible existence of mutual induction between masses. Phil. Mag. **32**, 592—600, 1916.

Th. Wereide, Das Magneton als Funktion der Planckschen Konstante. Ann. d. Phys. **52**, 283—288, 1917.

Th. Wereide, Eine magnetische Bestimmung der Avogadroschen Konstante. Ann. d. Phys. **52**, 289—290, 1917.

Th. Wereide, Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung. Ann. d. Phys. **52**, 276—282, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

Ch. W. Burrows, Correlation of the magnetic and mechanical properties of steel. Bull. Bur. of Stand. **13**, 173—210, 1916.

M. Déri, Die Gleichung der Magnetisierungskurve. Elektrot. u. Maschinenb. **35**, 89—90, 1917.

E. A. Harrington, The dielectric constant of aqueous solutions. Phys. Rev. 8, 581—594, 1916.

R. L. Sanford, Temperature coefficient of magnetic permeability within the working range. Bull. Bur. of Stand. **12**, 1—10, 1915.

T. T. Smith, The magnetic properties of hematite. Phys. Rev. 8, 721—737, 1916.

W. Voigt, Fragen der Pyro- und Piezoelektrizität der Kristalle. III. Über die experimentelle Bestimmung der permanenten zentrisch-symmetrischen Momente. Phys. Ztschr. **18**, 59—67, 1917.

P. Weiss et **J. de Freudenreich**, Étude de l'aimantation initiale en fonction de la température. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 449—470, 1916.

P. Weiss, **A. Piccard** et **A. Carrard**, Calorimétrie des substances ferromagnétiques. Arch. sc. phys. et nat. **42**, 378—401, 1916; **43**, 22—52, 1917.

T. D. Yensen, Die Wirkung des Schmelzens im Vakuum auf die magnetischen Eigenschaften des reinen Siemens-Martin-Eisens. Elektrot. Ztschr. **38**, 162—163, 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. Alsleben, Über die Abhängigkeit der Absorption zirkular-polarisierten Lichtes vom Drehungssinn bei Cholesterylverbindungen. 20 S. Diss. Halle 1915.

G. K. Burgess and **P. D. Foote**, The emissivity of metals and oxides. IV Iron oxide. Bull. Bur. of Stand. **12**, 83—90, 1915.

W. W. Coblentz, Present status of the determination of the constant of total radiation from a black body. Bull. Bur. of Stand. **12**, 533—579, 1916.

W. W. Coblentz, Constants of spectral radiation of a uniformly heated inclosure or so-called black body. II. Bull. Bur. of Stand. **12**, 459—477, 1916.

W. W. Coblentz and **W. B. Emerson**, Distribution of energy in the visible spectrum of an acetylene flame. Bull. Bur. of Stand. **13**, 355—364. 1916.

F. Fischer u. **W. Glund**, Notiz über die optische Aktivität von Tieftemperatur- und Steinkohlen-Generator-Teer. Chem. Ber. **50**, 411 bis 415, 1917.

P. D. Foote, A new relation derived from Planck's law. Bull. Bur. of, Stand. **12**, 479—482, 1916.

P. D. Foote and **C. A. Fairchild**, Luminosity of a black body and temperature. Bull. Bur. of Stand. **13**, 137—145, 1916.

R. Gans u. **H. Isnardi**, Studium der magnetischen und optischen Erscheinungen kolloidaler Eisenlösungen. Ein Beitrag zur Konstitution ultramikroskopischer Eisenoxydhydratteilchen. (Nach Messungen von H. Isnardi.) Ann. d. Phys. **52**, 179—194, 1917.

P. Gaubert, Sur la polarisation circulaire produite par les sphérolites à enroulement hélicoidal. Ann. de phys. **6**, 356—364, 1916.

P. Gaubert, Sur les indices de réfraction des carbonates rhomboédriques. C. R. **164**, 46—49, 1917.

G. Holst and **E. Oosterhuis**, Note on the melting point of palladium and Wien's constant c_2. Proc. Amsterdam **19**, 549—550, 1916.

H. Krüss, Die Hartmannsche Dispersionsformel und die Dispersion des Quarzes. Ztschr. f. Instrkde. **37**, 1—4, 1917.

H. Rubens, Das ultrarote Spektrum und seine Bedeutung für die Bestätigung der elektromagnetischen Lichttheorie. Berl. Ber. 1917, 47—63.

E. Schmidt, Die Winkel der kristallographischen Achsen der Plagioklasse. 56 S. Diss. Heidelberg 1916.

W. Tupizina, Untersuchungen über die optische Aktivität von Kobaltverbindungen. 51 S. Diss. Zürich 1915.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

N. E. Dorsey, Luminescence measurements. Journ. Wash. Acad. 7, 1—6, 1917.

A. Imhof, Beiträge zur Kenntnis der Triboluminineszenz. Phys. Zeitschr. **18**, 78—91, 1917.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

R. J. Beatty, Energy distribution in spectra. I. Phil. Mag. **33**, 49—63, 1917.

K. Burns and **W. F. Meggers**, Interference measurements of wave lengths in the iron spectrum (2851—3701) with notes on comparisons of lengths of light waves by interference methods and some wave lengths in the spectrum of neon gas. Bull. Bur. of Stand. **12**. 179—206, 1915.

K. Burns, W. F. Meggers and **P. W. Merill**, Interference measurements of wave lengths in the iron spectrum (3233—6750). Bull. Bur. of Stand. **13**, 249—272, 1916.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Samariums. Wien. Ber. **125**, 883 bis 897, 1916.

K. Glitscher, Über die Intensitätsverteilung im Viellinienspektrum des Wasserstoffs. Münch. Ber. 1916, 125—130.

A. de Gramont, Observations sur la communication de M. G. A. Hemsalech. C. R. **163**, 759—760, 1916.

G. A. Hemsalech, On the relative behaviour of the light radiations emitted by iron vapour under the influence of thermal and chemical actions in flames. Phil. Mag. **33**, 1—18, 1917.

G. A. Hemsalech, Sur les groupements des raies du fer sous l'influence sélective d'actions thermiques et chimiques. C. R. **163**, 757—759, 1916.

E. C. Kemble, The distribution of angular velocities among diatomic gas molecules. Phys. Rev. 8, 689—700, 1916.

E. C. Kemble, On the occurrence of harmonics in the infra-red absorption spectra of gases. Phys. Rev. 8, 701—714, 1916.

A. S. King, The structure of the lithium line λ 6708 and its probable occurrence in sun-spot spectra. Astrophys. Journ. **44**, 397—404, 1916.

W. Ludwig, Messungen im kurzwelligen Teil des Vanadiumbogenspektrums. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 157—185, 1917.

Ch. W. Raffety, On some investigations of the spectra of carbon and hydrocarbon. Phil. Mag. **32**, 546—559, 1916.

L. Silberstein, Dispersion and the size of molecules of hydrogen, oxygen and nitrogen. Phil. Mag **33**, 215—222, 1917.

J. Stark, Ermittlung des Spektrums eines einwertigen mehratomigen Molekülions, insbesondere des H_2+-Ions. Ann. d. Phys. **52**, 221—254, 1917.

J. Stark, Emission eines kontinuierlichen Spektrums bei Anlagerung eines Elektrons an ein positives Ion. Ann. d. Phys. **52**, 255—275, 1917.

J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139—247, 1917.

L. Vegard, Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **52**, 72—100, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

J. T. Howell, The effect of an electric field on the lines of calcium and lithium. Astrophys. Journ. **44**, 381—396, 1916.

C. Sonaglia, Sulla legge di Lo Surdo. Cim. **11**, 207—211, 1916.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

M. Boll et **L. Mallet,** Détermination des constantes pratiques du tube Coolidge. C. R. **163**, 302—305, 1916.

H. Bordier, Action des rayons X sur l'iode et l'iodure d'amidon en milieu aqueux. C. R. **163**, 291—293, 1916.

J. Brentano, Interferenz der Röntgenstrahlen. I. D. Opt. Wochenschr. 1917, 40—41, 70—71.

M. de Broglie, Sur un système de bandes d'absorption correspondant aux rayons L des spectres de rayons X des éléments et sur l'importance des phénomènes d'absorption sélective en radiographie. C. R. **163**, 352—355, 1916.

R. Glocker, Eine neue Methode zur Intensitäts- und Härtebestimmung von Röntgenstrahlen. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **24**, 91, 1916.

M. Ishino, The scattering and absorption of the gamma rays. Phil. Mag. **33**, 129—146, 1917.

H. B. Keene, Refraction of X-radiation. Phil. Mag. **32**, 603—604, 1916.

M. von Laue, Kristallforschung mit Röntgenstrahlen. Chem. Ber. **50**, 8 bis 20, 1917.

R. Ledoux-Lebard et **A. Dauvillier,** La série K du tungstène et l'excitation des rayons X au point de vue de la théorie des quanta. C. R. **163**, 754—757, 1916.

Mazérès, Repérage des corps étrangers par les rayons X sans rayon normal d'incidence et hauteur ampullaire connus. C. R. **164**, 177—179, 1917.

A. Müller, Notiz, betreffend die Emission sekundärer Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 48—50, 1917.

F. Voltz, Ziele und Probleme der Röntgenstrahlenmeßtechnik. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **24**, 1—51, 1916.

E. Wagner, Spektraluntersuchungen von Röntgenstrahlen. II. Münch. Ber. 1916, 31—38.

J. K. A. Wertheim-Salomonson, Quantitative Vergleichung der Wirkung von Röntgenstrahlen und Lichtstrahlen auf Bromsilbergelatine. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **23**, 509, 1916.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

J. Beckenkamp, Kristallstruktur und chemische Valenz. Zentralbl. f. Min. 1917, 97—110.

W. L. Hardin, The nature of the chemical atom. Science **44**, 655—664, 1916.

A. Hartmann, Über das innere Atomfeld des Lithiums. Phys. Ztschr. **18**, 14—16, 1917.

W. Herz, Molekeldurchmesser und Löslichkeit. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 23—24, 1917.

V. Kutter, Das periodische System der Elemente in der elementaren Spektralanalyse. Phys. Ztschr. **18**, 16—17, 1917.

G. N. Lewis, The atom and the molecule. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762—785, 1916.

R. R. Ramsey, An atomic model. Phil. Mag. **33**, 207—211, 1917.

L. Silberstein, Molecular refractivity and atomic interaction. Phil. Mag. **33**, 92—128, 1917.

L. Vegard u. H. Schjelderup, Die Konstitution der Mischkristalle. Phys. Ztschr. **18**, 93—96, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

M. Wolfke, Über Schwärzungsparabeln der Kanalstrahlen auf Trockenplatten. Phys. Ztschr. **18**, 128—130, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

J. H. Hildebrand and W. G. Bowers, A study of the action of alkali on certain zinc salts by means of the hydrogen electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 785—788, 1916.

E. P. Schoch and D. J. Brown, An electro-analytical method for the determination and separation of the metals of copper-tin group. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1660—1681, 1916.

E. P. Schoch and F. M. Crawford, The electroanalysis of silver with solutions of silver chloride in ammonia. Journ. Amer. Chem. Soc. **38** 1682, 1916.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. M. Eder, Der Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 219—224, 1917.

J. K. A. Wertheim-Salomonson, Quantitative Vergleichung der Wirkung von Röntgenstrahlen und Lichtstrahlen auf Bromsilbergelatine. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **23**, 509, 1916.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

V. F. Hess u. R. W. Lawson, Über die Zählung von β-Strahlen nach der Methode der Stoßionisation. Wien. Ber. **12**, 661—674, 1916.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Radioaktivität. 542 S. Leipzig u. Berlin, Verlag von B. G. Teubner, 1916.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

St. Meyer u. **R. W. Lawson**, Zur Kenntnis der mittleren Lebensdauer des Radiums. Wien. Ber. **125**, 723—733, 1916.

F. W. Mohr, Die Absorption von Radiumemanation durch Kokosnußkohle. Diss. Frankfurt a. M. 1916.

J. Patkowski, Über die Menge des aktiven Niederschlages, welche sich auf verschiedenen Metallen beim Eintauchen in Radiumemanation absetzt. Wien. Ber. **125**, 363—382, 1916.

T. W. Richards and **C. Wadsworth**, Density of radio-lead from pure Norwegian Cleveite. Journ. Amer. Chem. Soc. **88**, 1658—1659, 1916.

T. W. Richards and **C. Wadsworth,** Further study of the atomic weight of lead of radioactive origin. Journ. Amer. Chem. Soc. **88**, 2613—2622, 1916; Proc. Nat. Acad. Amer. **2**, 694—700, 1916.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

14. Band. Jahr 1917. Heft 4.

Bericht über die neueren Untersuchungen am Nordlicht.

Von **L. Vegard.**

Mit 7 Figuren im Text und 5 Tafeln.

Inhalt.

III. Kapitel.

Darstellung und Begründung der kosmischen Strahlungshypothese und -theorie des Nordlichts.

IV. Kapitel.

Die Eigenschaften des Nordlichts im Lichte der kosmischen Strahlungstheorie.

V. Kapitel.

Die physikalische Natur der kosmischen Strahlen.

Literaturverzeichnis.

1. Mairan, Traité physique et historique de l'aurore boréale. Mém. de l'Acad. des Sc. 1733.
2. Mairan, Mém. de l'Acad. de Paris 1754.
3. Canton, Phil. Trans. 1753 u. 1759.
4. Euler, Mém. de l'Acad. de Berlin 1746. Vol. II, p. 121, 135.
5. P. Gaimard, Voyages en Scandinavie, en Laponie, au Spitzberg et aux Feröe pendant les années 1838, 39, 40.
6. C. Hansteen, Pogg. Ann. 22, 4, 1831.
7. D. Olmstedt, On the Recent Secular Period of the Aurora Borealis. Washington 1856.
8. Dalton, Meteorological Observations and Essays. 1793.
9. Biot, Journ. de Phys. 93, 1820.
10. C. Fearnley, Om nordlysets höide bestemt ved iagttagelser fra e punkt. Christiania Vid.-Selsk. Skr. 1859.
11. H. Fritz, Verzeichnis beobachteter Polarlichter. Wien 1873.
12. H. Fritz, Das Polarlicht. Leipzig 1881.
13. E. Loomis, The Aurora Borealis. 1868.
14. J. Lovering, On the Periodicity of Aurora Borealis. Mem. of the Amer. Acad., Vol. X, 1868.
15. E. H. von Baumhauer, Pogg. Ann. 66, 1845.
16. Förster, Sitzber. d. Geogr. Ges. in Berlin 1870.
17. Zehfuß, Wetterau. Naturforsch. Ges. 1872.
18. De la Rive, Ann. de Chim. et de Phys. 26, 1872.
19. C. Weyprecht, Die Nordlichtbeobachtungen der öst.-ung. arkt. Exp. 1872—74.
20. A. Angot, The Aurora Borealis. London 1896.
21. A. Wijkander, Kgl. Vet. Akad. Handl. 14, Nr. 15, 1876.
22. S. Tromholt, Sur les périodes de l'aurore boréale. Copenhague 1882.
23. S. Lemström, Om polarjuset. Stockholm 1886.
24. Rand Capron, Auroræ; Their Characters and Spectra. London 1879.
25. J. Gronemann, Astron. Nachr. 84, 1874; 86, 1875.
26. Das Deutsche Observatorium in Spitzbergen. Beobachtungen und Ergebnisse I. Hrsg. von H. Hergesell. Straßburg 1914.
27. Carlheim-Gyllenskiöld, Exploration intern. des régions polaires. L'Expédition Suédoise, t. II, p. 1—409. Stockholm 1887.
28. Carlheim-Gyllenskiöld, Astron. iakttagelser och undersökn. 5, Nr. 5, Stockholm 1896.
29. Carlheim-Gyllenskiöld, Bericht über die internationale meteorologische Direktoren-Konferenz in Innsbruck 1905. Arch. för mathem., astron. och fysik 3, Nr. 7, 1906.
30. A. Paulsen, Exploration internationale des régions arctiques 1882—83. Teil IV: Sur la nature et l'origine de l'aurore boréale. Copenhague 1893.
31. O. Baschin, Die ersten Nordlichtphotographien usw. Meteor. Ztschr. 17. Wien 1900.
32. J. Sykora, Observ. directes et photographiques des aurores boréales.

Mém. de l'Acad. impériale des sciences de St. Pétersbourg, 8. Série, Vol. XIV, Nr. 5.
33. J. Westman, Mission scient. pour la mesure d'un arc de méridien au Spitzberg entreprises en 1899—1902 etc. Tome II, 8. section, C., Stockholm 1904.
34. E. Goldstein, Über die Entladung der Elektrizität in verdünnten Gasen. Wied. Ann. **12**, 266, 1881.
35. J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism. Oxford 1893.
36. J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. Cambridge 1906.
37. J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity. 1913.
38. A. Schuster, Phil. Trans. **180** A, 467, 1889.
39. W. v. Bezold, Sitzber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1897, 414.
40. W. v. Bezold, Elektrotechn. Ztschr. 1900.
41. Ad. Schmidt, Über die Ursache der magnetischen Stürme. Meteor. Ztschr. 1899.
42. Kr. Birkeland, Arch. d. sc. phys. et nat. Genève (4), 497, 1896.
43. Kr. Birkeland, Recherches sur les taches du soleil et leur origine. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1899, Nr. 1, Christiania.
44. Kr. Birkeland, Expédition Norvégienne de 1899—1900 etc. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1901, Nr. 1, Christiania.
45. Kr. Birkeland, The Norwegian Aurora Polaris Expedition 1902—1903. Bis jetzt veröffentlicht: Vol. I, sect. I, Christiania 1908; sect. II, Christiania 1913.
46. Kr. Birkeland, C. R. Jan. 1910, 1913.
47. Kr. Birkeland, Vid. selsk. skr. 1916, Mat. nat. Kl., Nr. 1, Christiania
48. H. Poincaré, C. R. **123**, 1896.
49. S. Arrhenius, Über die Ursache der Nordlichter. Phys. Ztschr. **2**, 81—87, 97—105, 1900.
50. C. Störmer, Sur le mouvement d'un point matériel portant une charge d'électricité sous l'action d'un aimant élémentaire. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1904, Nr. 3, Christiania.
51. C. Störmer, Arch. d. sc. phys. et nat. Genève, 1907.
52. C. Störmer, Bericht über eine Expedition nach Bossekop zwecks photographischer Aufnahmen und Höhenmessungen von Nordlichtern. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1911, Nr. 17, Christiania.
53. C. Störmer, Arch. d. sc. phys. et nat. Genève, 1911.
54. C. Störmer, C. R. 1912, 1916.
55. C. Störmer, Terr. Magn. 1913, 1915, 1916.
56. C. Störmer. Meteor. Ztschr. 1913.
57. C. Störmer, Astrophys. Journ. **43**, Nr. 3, 1916.
58. C. Störmer, Bull. de la soc. astron. de France, 1913.
59. C. Störmer, Sur le mouvement etc. Arch. de sc. phys. et nat. **35**, Mai 1913.
60. C. Störmer, Sur la situation de la zone de fréquence max. des aurores boréales etc. C. R. 1910.

61. C. Störmer, Résultats des calculs numériques etc. In drei Teilen erschienen. Teil I: Trajectoires par l'origine. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1913, Nr. 4; Teil II: Faisceaux de trajectoires etc., ebenda 1913, Nr. 10; Teil III: Spirale de Villard etc., ebenda 1913, Nr. 14.
62. C. Störmer, Sur un problème relatif au mouvement des corpuscules électriques dans l'espace cosmique. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1916, Nr. 12.
63. G. H. Darwin, Periodic Orbits. Acta Mathematica **21**, 124.
64. Villard, C. R., 11. Juni und 9. Juli 1906; Le Radium, April 1906, Jan. 1907.
65. P. Lenard, Sitzber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss., Juli 1910.
66. P. Lenard, ebenda Mai 1911.
67. L. Vegard, On the Properties of the Radiation producing Aurora Boralis, Arch. for mat. og nat. videnskap 1911, Nr. 6 und Nr. 9; Nature **2168**, 212, 1911; Report of British Assoc. 1911.
68. L. Vegard, Phil. Mag., Febr. 1912.
69. L. Vegard, Photographische Aufnahmen des Nordlichtspektrums mit einem Spektrographen von großer Dispersion. Phys. Ztschr. **14**, 677, 1913.
70. L. Vegard, Nordlichtuntersuchungen. Ann. d. Phys. **50**, 853, 1916.
71. L. Vegard, Bericht über eine Expedition nach Finmarken 1912—13. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1916, Nr. 13, Christiania.
72. L. Vegard, Ann. d. Phys. **39**, 111, 1912; **41**, 625, 1913.
73. L. Vegard und O. Krogness, Höhenbestimmungen des Nordlichts an dem Halddeobservatorium von Okt. 1912 bis Jan. 1913. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1914, Nr. 11.
74. L. Vegard und O. Krogness, Résultats d'observ. d'aurores boréales exécutées à l'observatoire de Haldde. C. R. 1916. — Die Höhe des Nordlichts usw. Ann. d. Phys. **51**, 1916. — The Height of the Aurora Borealis etc. Terr. Magn., Dec. 1916.
75. Bragg und Kleeman, Phil. Mag. (6) **10**, 318, 1905.
76. H. Geiger, Proc. of Roy. Soc. A. **88**, 505, 1910.
77. Sir William and Lady Huggins, Proc. of Roy. Soc. **72**, 196 u. 409, 1903; **76**, 488, 1905.
78. B. Walter, Ann. d. Phys. **17**, 367, 1905; **20**, 327, 1906.
79. R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 458, 1906.
80. C. Chree, Studies in Terrestrial Magnetism, London 1912.
81. G. Hale, Astrophys. Journ. **38**, 1913.
82. Ricco, Nature, 4. Nov. 1909.
83. H. Mohn, Roald Amundsens Antarctic Expedition. Scientific Results. Vid. selsk. skr., Mat. nat. kl. 1915, Nr. 5, Christiania.
84. E. W. Maunder, The „Great" Magnetic Storms, 1875—1903 and their Association with Sun-spots, as recorded at the Royal Observatory, Greenwich. Monthly Not. **64**, 1904. Weiter ebenda **65**, 1904 u. 1905. Astron. Nachr. **167**, 1904; Astrophys. Journ. **21**, 1905.
85. R. Swinne, Zur Absorption solarer positiver (Nordlicht-) Strahlen in der Erdatmosphäre. Phys. Ztschr. **17**, 529, 1916.
86. E. Marsden, Phil. Mag. (6) **27**, 824, 1914; **30**, 240, 1915.

§ 1. Einleitung.

Das Nordlicht hat durch seine geheimnisvolle Pracht schon früh die Aufmerksamkeit der Menschen erregen müssen, und man findet schon bei den Griechen und Römern Beschreibungen einzelner der typischen Nordlichtformen, so bei Anaxagoras, Aristoteles, Plinius und Seneca. Der Anfang einer mehr systematischen Nordlichtforschung fällt indessen erst in neuere Zeit. Die ersten Geister der Zeiten auf dem Gebiete der Astronomie und der Physik haben sich dann mit dem Problem beschäftigt. So sind im Laufe der letzten paar Jahrhunderte zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden, umfassende Reihen von Nordlichtbeobachtungen veröffentlicht und eine Fülle von Nordlichttheorien hervorgekommen, deren Darstellung große Bände würde füllen können.

Obgleich es erst in den letzten Jahren, nachdem Kr. Birkeland 1896 seine Nordlichthypothese aufstellte, gelungen ist, einen klareren Einblick in die Natur der Nordlichter zu erzielen, bleibt doch den älteren Forschungen das wesentliche Verdienst, eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, denen das Nordlicht unterworfen ist, empirisch nachgewiesen und so eine notwendige Grundlage der jetzigen Theorie geschaffen zu haben. Ehe wir daher dazu übergehen, die Birkelandsche Nordlichthypothese und die darauf aufgebaute Nordlichttheorie zu behandeln, wird es zunächst notwendig sein, über die wichtigsten Eigenschaften des Nordlichts, wie sie durch ältere und neuere Forschungen erkannt sind, eine Übersicht zu geben.

I. Kapitel.

Die wichtigsten Eigenschaften des Nordlichts.

§ 2. Die Formen, Farben und Bewegungen des Nordlichts.
(Tafel I.)

Das Nordlicht zeichnet sich durch eine scheinbare Mannigfaltigkeit von Formen aus, die teils langsamen, teils schnellen Bewegungen unterworfen sind, sowie durch seine starken Schwankungen an Lichtstärke und Farbe.

Man teilt die Nordlichtformen natürlich in zwei Klassen, die ruhigen und die bewegten. Innerhalb dieser zwei Klassen wird dann von den meisten Nordlichtbeobachtern die folgende Formeneinteilung benutzt (siehe 12, S. 334, 20, S. 12, 22 und 19, S. 11).

Ruhige Formen.

1. Nordlichtdunst. Diffuse, formlose Anhäufungen von Lichtmassen ohne genau bestimmbare Konturen.

2. Pulsierende Nordlichter. Die Lichtstärke ist rhythmischen Schwankungen unterworfen, während das ganze Gebilde verhältnismäßig ruhig bleibt. Sie bilden oft phantastische Lichtflächen (Taf. II, Fig. 1). Die Farbe ist bläulich gelbgrün.

3. Ruhige Bogen. Ruhige Lichtbogen, die sich quer über den Himmel erstrecken (Taf. II, Fig. 2, 4, 5), in der Regel in bestimmten Richtungen, die von den Richtungen der magnetischen Parallelen[1]) nicht sehr abweichen. Oft treten mehrere parallele Bogen gleichzeitig auf. Wenn der Bogen den Zenit des Beobachters passiert, wird man oft finden, daß er aus einer großen Anzahl von Schichten besteht, die parallel der Längsrichtung des Bogens verlaufen (Taf. II, Fig. 4).

4. Ruhige Bänder. Diese Form dehnt sich im allgemeinen in derselben Richtung wie die Bogen über den Himmel hin. Allein sie sind oft durch dunklere Zwischenräume in Teile getrennt, so daß sie bisweilen mit Zirrusbändern Ähnlichkeit besitzen (Taf. II, Fig. 3). Die Farbe ist weißlich.

Bewegliche Formen.

5. Strahlenförmige (draperieförmige) Bogen. Diese Form (Taf. II, Fig. 6, 7, 9, 10, 11) unterscheidet sich von den früher besprochenen Bogen durch ihre größere Beweglichkeit, ganz scharfe Konturen und Andeutung von Strahlenstruktur. Die Dicke ist im allgemeinen gering, der untere Rand besitzt oft Falten- oder Schleifenform (Taf. IV, Fig. 1). Die Hauptrichtung am Himmel ist dieselbe wie bei den ruhigen Bogen. Längs des unteren Randes pflanzen sich Lichtwellen in beiden Richtungen fort. Werden die Lichtwellen in rascher Aufeinanderfolge gebildet, macht der Bogen den Eindruck, als tanze er auf und nieder („Merry Dancers"). Wie die früher besprochenen Bogen zeigen die draperieförmigen Bogen einen scharfen unteren Rand mit dem Lichtmaximum dicht an der unteren Grenze (Taf. IV, Fig. 2, 3, 4). Mitunter treten mehrere parallele draperieförmige Bogen auf (Taf. II, Fig. 9, 10) und können sich dann im Takt bewegen, so daß es aussieht, als seien sie mit unsichtbaren Fesseln zusammengebunden. Die Farbe ist gewöhnlich dieselbe grünlichgelbe wie bei den ruhigen Bogen; in einzelnen Fällen können jedoch dunkelrot gefärbte untere Ränder beobachtet werden.

6. Draperien (Weyprecht: Bänder). Stark bewegliche Bänder mit ausgeprägter Strahlenstruktur (Taf. II, Fig. 12, 13, 14). Die Form unterscheidet sich von der vorhergehenden wesentlich durch ihre Kürze

---

1) Besser Kreise senkrecht zur magnetischen Achse.

und Unregelmäßigkeit in bezug auf Richtung. Ihre Längsrichtung fällt wohl am häufigsten von Osten gegen Westen, allein sie mag in der Tat eine jede Richtung besitzen. Oft sind die Draperien in den wunderbarsten Spiralen aufgerollt.

Diese Form scheint von Strahlen aufgebaut zu sein, die, längs der magnetischen Kraftlinien gerichtet, dicht nebeneinander zusammengefügt sind, so daß sie ein breites Band bilden. Die Dicke der Draperien ist oft fast unmerkbar. Die Lichtverteilung senkrecht zur Längsrichtung ist ungefähr dieselbe wie bei den Bogen, doch ist die untere Begrenzung mitunter nicht so scharf wie es bei den letzteren der Fall ist.

7. Strahlen. Diese Form kann, wie erwähnt, gewissermaßen als das Element betrachtet werden, aus welchem die Draperien aufgebaut sind (Taf. II, Fig. 13, 14, 15). Die Strahlen treten jedoch oft auch getrennt oder in Bündeln auf (Nordlichtgarbe). Solche isolierte Strahlen sind angenähert längs der magnetischen Kraftlinien gerichtet und zeigen im allgemeinen eine von derjenigen der früher beschriebenen Formen verschiedene Lichtverteilung, indem der untere Rand weniger scharf begrenzt ist, während sich das Leuchten mit bedeutender Stärke eine erhebliche Strecke des Strahles entlang emporstreckt.

Möglicherweise mit den Strahlen verwandt ist der sogenannte Polarschein, den Weyprecht als einen mehr oder minder hoch vom Horizont aufleuchtenden Feuerschein am Firmament charakterisiert. Das Typische dieser Erscheinungsform des Nordlichts ist, daß die in derselben auftretenden Strahlen vom Horizont gegen den Zenit divergieren, während bei allen übrigen Formen das Umgekehrte stattfindet.

8. Kronen. Die Krone wird gebildet, wenn die Draperien und Strahlenbündel nahe dem Zenit auftreten (Taf. II, Fig. 15). Sie kennzeichnet die kräftigste und schönste Entfaltung des Nordlichts. Das kronenähnliche Aussehen dieser Nordlichtform ist durch Perspektivwirkung hervorgerufen. Das Zentrum der Krone bildet dabei der Radiationspunkt der parallel verlaufenden Nordlichtstrahlen, so daß durch Festlegung der Lage des Radiationspunktes an der Himmelskugel das einfachste und zuverlässigste Mittel gegeben ist, um die Richtung der Nordlichtstrahlen zu bestimmen.

In Tafel II, III, IV sind photographische Abbildungen einiger der beschriebenen Formen wiedergegeben.

Tafel II.

Fig. 1. Pulsierende Lichtfläche, 6. Nov. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 2. Ruhiger Bogen im N., 11. Okt. 1912 in Bossekop, nach Vegard.

Fig. 3. Geteiltes Band im Z., 1. März 1910 in Bossekop, nach Störmer.
„ 4. Geteilter Bogen im Z., 11. Okt. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 5. Nordwärts gebogener Bogen, 9. Dez. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 6. Draperieförmiger Bogen, 1. März 1910 in Bossekop, nach Störmer.
„ 7. Draperieförmiger Bogen (West), 5. Nov. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 8. Derselbe Bogen nach Ost, 5. Nov. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 9. Parallele draperieförmige Bogen im W., 5. Nov. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 10. Parallele draperieförmige Bogen, 5. Nov. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 11. Draperieförmiger Bogen (Schlange), 3. März 1910 in Bossekop, nach Störmer.
„ 12. Draperie im Tangentplan gesehen, 14. Nov. 1912 in Bossekop, nach Vegard.
„ 13. Draperie mit Strahlen, 13. März 1910 in Bossekop, nach Störmer.
„ 14. Strahlenförmige Draperie, 26. Nov. 1914 in Gargia, nach Krogness.
„ 15. Kronebildende Draperien, 26. Nov. 1914 in Gargia, nach Krogness.

Tafel III.

Parallaktische Aufnahmen paralleler Draperien, 3. März 1913, nach Störmer.

Tafel IV.

Fig. 1. Draperieförmiger Bogen mit Falten, 26. Nov. 1914, nach Krogness.
„ 2, 3, 4. Draperieförmiger Bogen mit scharfem unteren Rand, 26. Nov. 1914, nach Krogness.
„ 5. Kinematographische Aufnahme am 8. April 1913, nach Störmer.

Bei der Aufstellung dieser Formeneinteilung ist der äußere Anblick des Nordlichts wesentlich maßgebend gewesen, und es mag sehr wohl der Fall sein, daß mehrere der Formen auf wesentlich dieselbe Weise entstehen, so daß sie in physikalischer Hinsicht gleichartig sind. Daß die physikalische Natur mehrerer der Formen im wesentlichen übereinstimmt, ist auch wegen der vielen Übergangsformen wahrscheinlich. So ist es ganz unmöglich, zwischen Nordlichtdunst und den diffusen Bogen eine scharfe Grenze zu ziehen, wie auch zwischen den diffusen und den draperieförmigen Bogen (Taf. II, Fig. 8). Weiter beobachtet man zwischen den draperieförmigen Bogen und den Draperien (Taf. II, Fig. 10, 11) und zwischen den letzteren und den Strahlenbündeln (Taf. II, Fig. 13, 14) eine jede Übergangsstufe. Während meines Aufenthalts in Bossekop 1912—13 hatte ich mehrmals Gelegenheit zu beobachten, wie sich ein ruhiger Bogen allmählich in einen draperieförmigen Bogen umwandelte, um endlich völlige Draperieform anzu-

nehmen. Oft sah ich auch Bogen, die in ihrem östlichen Teil (Taf. II, Fig. 8) den Charakter ruhiger Bogen trugen, während ihr westliches Ende (Taf. II, Fig. 7) draperieförmig war. Ich zog hieraus den Schluß, daß diese drei Formen physikalisch gleichartig sein müßten (71, S. 45), ein Resultat, das durch die später zu erwähnenden seither ausgeführten Höhenbestimmungen des Nordlichts vollauf bestätigt worden ist (74).

§ 3. Geographische Verbreitung des Nordlichts.

Das Polarlicht ist, wie der Name besagt, eine Erscheinung der polaren Gegenden und ist in den Tropen nahezu unbekannt. Die geographische Verteilung der Nordlichter ist zuerst von Loomis näher festgelegt worden (13, S. 216), welcher 1860 die Lage der sogenannten Nordlichtzone angab. Es zeigt sich nämlich, daß die Häufigkeit des Auftretens der Nordlichter nicht bis an den Pol mit der Breite zunimmt, sondern daß das Nordlicht die größte Häufigkeit in einer Zone aufweist, die in einem Abstand von etwa 20° von dem sogenannten Nordlichtpol gelegen ist.

Genauer wurde die geographische Verbreitung von Fritz 1867 (12, S. 11) bestimmt. Er veranschaulichte die Verteilung mittels Linien durch Stellen gleicher Nordlichthäufigkeit, die er Isochasmen nannte, und zeichnete seine bekannte Karte des Verlaufs der Isochasmen. Diese Linien bilden angenähert eine Schar paralleler Kreise, deren gemeinsamer Polpunkt, der sogenannte Nordlichtpol, mit dem Schnittpunkt der magnetischen Achse mit der Erdoberfläche angenähert zusammenfällt. Seine Lage ist 81° n. Br., 75° w. L. von Greenwich.

Für die südliche Halbkugel ist keine entsprechende Karte hergestellt worden. Aus dem zerstreuten Beobachtungsmaterial, das im wesentlichen von den antarktischen Expeditionen gesammelt worden ist, läßt sich aber schließen, daß die Verhältnisse denen an der nördlichen Halbkugel analog sind. Auch hier haben wir eine Maximalzone von ungefähr dem gleichen Durchmesser wie auf der nördlichen Halbkugel, und mit ihrem Zentrum in einem Punkt, der dem Nordlichtpole annähernd diametral gegenüberliegt. Nach Mohn (83) stimmt eine solche Annahme mit den Beobachtungen von Roald Amundsens antarktischer Expedition 1911—12 überein, indem es sich herausstellte, daß die Südlichtzone ein wenig nordwärts von „Framheim“ passierte.

Diese Übereinstimmung zwischen dem Auftreten der Polarlichter in den arktischen und den antarktischen Gegenden erstreckt sich aber viel weiter, indem man gefunden hat, daß starke Polarlichter und

magnetische Stürme in den beiden Polarlichtzonen gleichzeitig auftreten (13 S. 217 und 80).

§ 4. Die periodischen Änderungen des Nordlichts.

A. Die täglichen Perioden.

a) Über die Bestimmung der täglichen Variation.

Alle Nordlichtbeobachter bestätigen die Tatsache, daß das Nordlicht eine ausgeprägte tägliche Periode besitzt; allein es ist sehr schwierig, für dieselbe einen exakten Ausdruck zu finden. Die Festlegung der täglichen Periode wird ja durch das Tageslicht und die Wolkendecke sehr beschränkt, und abgesehen hiervon wird die tägliche Periode bei der Art des Sachverhältnisses einen ziemlich komplizierten Begriff ausmachen. Ein vollständiges Bild der täglichen Schwankung des Nordlichts wird ja die Änderung einer Reihe von Verhältnissen in sich schließen, wie Form, Stärke, Farbe, Lage und Bewegung, und mehrere dieser Verhältnisse sind nicht quantitativ ausdrückbar. Selbst wenn man nur einen exakten Ausdruck für die Schwankungen an Stärke suchen will, begegnet man der Schwierigkeit, ein Maß für die Nordlichtstärke festzusetzen. Wie von Vegard erwähnt (71, S. 41), wird die ältere Methode, die darin bestand, die Anzahl der Tage, an denen das Nordlicht zu einer bestimmten Tageszeit aufgetreten ist, zusammenzuzählen, an niedrigeren Breiten, wo die Nordlichter weniger häufig auftreten, gute Dienste leisten können. Für Stellen nahe der Nordlichtzone wird diese Methode doch wenig geeignet sein, ein zutreffendes Bild der tatsächlich stattfindenden Verhältnisse zu liefern, indem das Nordlicht hier so häufig auftritt, daß für größere Teile des Tages das Maximumsmaß schon erreicht wird. Auf diese Weise findet die Tatsache teilweise ihre Erklärung, daß einzelne Nordlichtforscher für die arktischen Gegenden keine ausgeprägte Variation haben finden können (27, S. 196).

Vegard hat darauf aufmerksam gemacht, daß man in der Lichtstärke, die das Nordlicht an einer bestimmten Stelle hervorruft, ein objektives Maß für die Stärke des Nordlichts haben wird, und er schlägt vor, diese mittels einer photoelektrischen Zelle zu registrieren (71, S. 43).

Für Formen, die verhältnismäßig seltener auftreten und von kurzer Dauer sind, kann man sich indessen auch in polaren Gegenden mit Vorteil der rein statistischen Methode bedienen.

b) Eintritt des täglichen Nordlichtmaximums an verschiedenen Stellen der Erde.

Es zeigt sich, daß das Nordlicht überall an nicht allzu hohen

Breiten ein ausgeprägtes Maximum am Abend aufweist. Dieses Maximum kann im allgemeinen als mit demjenigen für das Auftreten der Draperien zusammenfallend angenommen werden, indem das Draperiespiel in der Regel die Kulmination der Nordlichtentfaltung charakterisiert (71, S. 56).

In nachstehender Tabelle ist beispielsweise die Ortszeit für den Eintritt des Maximums für eine Reihe von Stellen nach Angot angegeben:

Tabelle I.

Ort	Ortszeit
Prag . . .	8h 45m
Oxford . .	9 15
Upsala . .	9 30
Christiania .	10 0
Kanada . .	10 0
Bossekop .	10 30

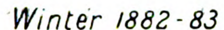
Wie aus der Tabelle ersichtlich, tritt das Maximum immer früher ein, je nachdem wir uns von der Nordlichtzone entfernen. In demselben Abstand von der letzteren tritt es aber zu derselben Ortszeit ein (Christiania—Kanada). Dieses sehr wichtige Verhältnis zeigt, daß das Nordlicht der täglichen Bewegung der Sonne folgt.

Dieses Gesetz geht nicht nur aus einer statistischen Behandlung einer großen Anzahl von Einzelbeobachtungen hervor. Auch bei einzelnen starken Nordlichtern, die man um die ganze Erde hat verfolgen können, hat es sich herausgestellt, daß das Nordlicht überall angenähert zu derselben Ortszeit aufgetreten ist. Diese Tatsache wurde von Donati (24, S. 48 und 20, S. 83) bei dem starken Nordlicht vom 4. Februar 1872 zuerst nachgewiesen.

Für Stellen in der Nähe der Nordlichtzone hat man versucht, die Verteilung des Nordlichts über größere Teile des Tages zu bestimmen. Man findet hier ein Minimum kurz nach Mitternacht, von einem weiteren kleineren Maximum am Morgen nachgefolgt. Pallander und Wijkander (20, S. 81) finden so für Spitzbergen 1872 ein starkes Abendmaximum um $10^h 30^m$ und ein schwaches Morgenmaximum um $4^h 30^m$ mit einem zwischenliegenden Minimum um $1^h 30^m$ morgens.

Wenn man für verschiedene Stellen in der Nähe der Nordlichtzone einen genaueren Vergleich anstellt, findet man, daß das Abendmaximum an den verschiedenen Stellen nicht genau zu derselben Ortszeit auftritt. Dies geht aus einer von Vegard (68, S. 219) vorgenommenen

Untersuchung über die tägliche Variation der draperie- und strahlenförmigen Nordlichter hervor, die für eine Reihe der Polarstationen vom internationalen Polarjahre 1882—83 ausgeführt wurde. Das Ergebnis ist in den Kurven der Fig. 1 zusammengestellt. Diese zeigen in Über-



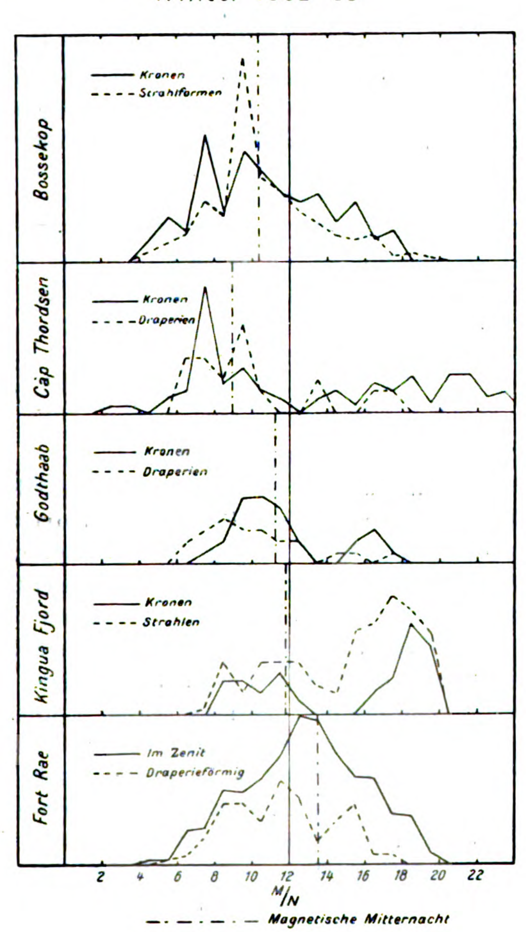


Fig. 1.

einstimmung mit den früher erwähnten Resultaten im allgemeinen zwei Maxima, doch sehen wir hier, daß das starke Abendmaximum an den verschiedenen Stationen zu sehr verschiedenen Ortszeiten auftritt. Dagegen tritt das Maximum überall sehr nahe zu derselben magnetischen

Ortszeit ein. Die magnetische Ortszeit bezieht sich in derselben Weise auf die magnetische Achse wie die astronomische auf die Rotationsachse der Erde.

In Tabelle II sind die gefundenen Ortszeiten mit den entsprechenden magnetischen Ortszeiten des Hauptmaximums aufgeführt. Diejenigen Zeitpunkte, zu welchen die Ebene durch die magnetische Achse und die Sonne den Ort passiert, nennt Vegard magnetischen Mittag und magnetische Mitternacht. Die strichpunktierten Vertikallinien der Figur geben die Zeit für magnetische Mitternacht an, und wir sehen, daß die Maxima etwa 1,2 Stunden vor magnetischer Mitternacht auftreten.

Tabelle II.

Station	Breite	Länge	Ortszeit Astron.	Ortszeit Magn.
Bossekop	69° 57′ N.	23° 15′ E.	9h,25 p. m.	11h,0 p. m.
Kap Thordsen . .	78° 28 „	15° 42′ „	8,0 „	11,0 „
Godthaab	64° 11′ „	51° 43′ W.	9,8 „	10,5 „
Kingua Fjord . .	66° 36′ „	67° 15′ „	10,6 „	10,7 „
Fort Rae	62° 39′ „	115° 44′ „	12,0 „	10,7 „

Dieses Gesetz für das Auftreten des Maximums bildet gewissermaßen eine Ergänzung zu dem von Fritz und Loomis gefundenen Gesetze für die geographische Verteilung um den Nordlichtpol.

Da der Winkel zwischen der magnetischen Achse und der Rotationsachse der Erde verhältnismäßig klein ist, etwa 10°, wird nur für Stellen in der Nähe dieser Pole der Unterschied zwischen magnetischer und astronomischer Ortszeit hervortretend sein. Dies erklärt, daß auf niedrigeren Breiten das Nordlichtmaximum zur selben astronomischen Ortszeit auftritt.

Von der südlichen Halbkugel haben wir noch ein zu dürftiges Material. Soweit aber aus den zerstreuten Südlichtbeobachtungen geschlossen werden kann, sind die Verhältnisse daselbst einigermaßen dieselben. Die Ergebnisse der Beobachtungen Roald Amundsens von Framheim (83) haben gezeigt, daß auch in der südlichen Maximalzone das Polarlicht häufiger abends als morgens vorkommt und um Mitternacht ein Minimum hat.

c) Tägliche Variation der verschiedenen Formen.

Nähere Untersuchungen über die Verteilung der verschiedenen Formen des Nordlichts auf die Tageszeiten liegen für eine Reihe von

Stellen in den Gegenden um die Nordlichtzone vor. Wir weisen insbesondere auf die sehr ausführlichen Untersuchungen von Sophus Tromholt (22), Carlheim-Gyllenskjöld (27) und Adam Paulsen (30) hin.

Das allgemeine Ergebnis dieser Untersuchungen kann folgendermaßen ausgesprochen werden:

1. Die meisten Formen zeigen ein Abend- und ein Morgenmaximum mit einem zwischenliegenden Minimum. Das letztere ist besonders für Godthaab sehr ausgeprägt.

2. Die starken, stark bewegten und stark gefärbten Formen sind am Abend hervortretender als am Morgen, in welcher letzteren Zeit das diffuse Leuchten und die schwachen Bogen überwiegen. Paulsen hat auf Grundlage der Tabellen Tromholts gefunden, daß aus 518 im Zeitraume 1865—80 beobachteten starken Nordlichtern 420 am Abend und nur 98 am Morgen beobachtet worden sind. Dies zeigt, daß die weitaus überwiegende Anzahl von sehr starken Nordlichtern abends auftreten.

d) Tägliche Variation des Nordlichts in bezug auf Lage am Himmel und Bewegungen.

Tromholt hat nachgewiesen, daß die Nordlichter morgens durchgehends nördlicher als abends stehen (22). Aus allen den von Kleinschmidt auf Grönland beobachteten Nordlichtern findet Tromholt, daß von den Abendnordlichtern 70 Proz. südlich vom Zenit, während von den Morgennordlichtern nur 24 Proz. am südlichen Himmel auftreten. Dieses Resultat ist durch spätere Beobachtungen bestätigt worden, so von C. Gyllenskjöld für Spitzbergen 1882—83, von A. Paulsen für Godthaab 1882—83 und von Vegard für Bossekop 1912—13.

C. Gyllenskjöld hat die Häufigkeit der Bewegungen der Bogen in der Richtung Nord—Süd für Spitzbergen genauer untersucht (27) und findet, daß die Bewegung südwärts während des ganzen Tages dominierend, mit Ausnahme eines kürzeren Zeitraums am Morgen, 4^h—11^h a. m., da die Bewegung vorzugsweise gegen Norden geht. Er zeigt durch eine beigefügte Tabelle, daß auch für eine Reihe von Orten an niedrigeren Breiten die Bewegung südwärts überwiegend ist.

Wir haben im Vorhergehenden eine Reihe von Verhältnissen betreffs des Nordlichts kurz erwähnt, die im Laufe des Tages variieren. Durch Beschreibung jedes einzelnen Verhältnisses für sich wird es aber schwierig, von der Änderung des Nordlichts im Laufe des Tages ein Gesamtbild zu erhalten. Auf Grundlage seiner Beobachtungen in Bossekop gibt Vegard den folgenden typischen Verlauf an (71, S. 55):

„Das Nordlicht beginnt an einem nordlichtreichen Abend gern um etwa 4—5 Uhr nachmittags mit schwachen Bogen im Norden. Diese ziehen sich nach und nach südwärts nach dem Zenit hinauf, während das Nordlicht gewöhnlich gleichzeitig an Stärke und Beweglichkeit zunimmt. — Wenn sich die Bogen ihrer südlichsten Lage nähern, fangen sie oft an, sich in mehrere parallele, draperieförmige Bogen zu spalten. Zuletzt wird das Ganze abgebrochen und das Draperiespiel beginnt am häufigsten etwa um 8—9 Uhr abends, mit starken Draperien und Strahlen, die sich in unablässigem Wechsel abwärts erstrecken. Wenn das Draperiespiel aufhört, was oft ziemlich plötzlich eintritt, wird gewöhnlich am Himmel ein diffuses, gelbgrünes Leuchten zurückbleiben; dieses hält sich einige Minuten und verschwindet dann nach und nach. Gleichzeitig treten gewöhnlich ruhigere Bogen auf, die sich oft sehr lange halten, häufig bis zum Anbruch des Tages, indem sie allmählich schwächer werden und oft nordwärts ziehen.“

B. Die monatliche Periode.

Die meisten Nordlichtbeobachter werden bei starken Nordlichtern die Neigung bemerkt haben, nach etwa einem Monate wiederzukehren. Fritz setzt die Periode gleich 27,68 Tage. Diese monatliche Periode hält sich indessen nicht lange Zeit konstant, sondern es tritt bald eine Änderung in Phase ein. Wenn wir den Durchschnitt für mehrere Jahre nehmen, wird diese Periode verwischt. Diese Periode hängt unzweifelhaft mit der Rotationszeit der Sonne zusammen und hat darin seinen Grund, daß eine aktive Fläche an der Sonne sich während mehrerer Umdrehungen dominierend halten kann.

C. Die jährliche Periode.

Für Stellen nahe der Nordlichtzone kann die jährliche Periode nur für die Wintermonate ermittelt werden, so daß nur für niedrigere Breiten eine vollständige Bestimmung möglich ist. Obgleich die Bestimmung besonders für höhere Breiten sehr mangelhaft ist, kann doch mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß zwischen Stellen an niedrigeren Breiten und nahe der Nordlichtzone ein entschiedener Unterschied vorhanden ist.

An niedrigeren Breiten findet man, wie schon von Mairan nachgewiesen (2), zwei Maxima, die nahe den Äquinoktien fallen, und zwei Minima um die Solstitien. Dies gilt sowohl für die nördliche wie auch für die südliche Halbkugel. Je nachdem man sich der Polarlichtzone

nähert, rücken die beiden Maxima zusammen, und an der Polarlichtzone findet man ein ausgeprägtes Maximum um das Wintersolstitium. Dieses Verhältnis ist für eine Reihe von Stationen nachgewiesen worden, u. a. für Point Barrow, Port Kennedy, Spitzbergen (Pallander 1872—73, Carlheim-Gyllenskjöld 1882—83).

Durch eine sorgfältige Bearbeitung des Materials von der österreichisch-ungarischen Expedition 1872—74 gelangt Weyprecht zu dem Resultat, daß das Nordlicht in den Monaten Dezember und Januar seine größte Häufigkeit besitzt. Später hat Tromholt auf Grundlage eines sehr großen Materials von Godthaab (Grönland) aus den Jahren 1865—80 gleichfalls ein ausgeprägtes Wintermaximum gefunden, und der bekannte dänische Nordlichtforscher Adam Paulsen bestätigt dies für das Jahr 1882—83 für dieselbe Station.

Weyprecht (19) und später Tromholt (22) wollten diesen Unterschied in der jährlichen Variation durch die Annahme erklären, die Nordlichtzone sei einer jährlichen Bewegung unterworfen, so daß sie zweimal jährlich, Frühling und Herbst, ihre südlichste Lage einnehme. Paulsen kritisiert mit Recht diese Auffassung und erklärt das Sachverhältnis durch die viel wahrscheinlichere Annahme, daß eine Steigerung der Nordlichttätigkeit an niedrigeren Breiten eine entsprechende Abschwächung der Tätigkeit an der Maximalzone zur Folge hat.

Die Erklärung der Erscheinung, daß das Nordlicht zweimal jährlich weiter südwärts zieht, werden wir mutmaßlich in der Verbindung des Nordlichts mit den magnetischen Stürmen zu suchen haben. Diese Verbindung wird späterhin näher besprochen werden. Wir wollen an dieser Stelle nur auf die Tatsache hinweisen, daß das Nordlicht an niedrigeren Breiten immer von magnetischen Stürmen begleitet ist, während in den Gegenden um die Nordlichtzone dies nicht immer stattfindet.

Die beiden Maxima im Frühjahr und Herbst sollten also als eine durch die magnetischen Stürme hervorgerufene sekundäre Erscheinung zu betrachten sein. Wenn dies richtig ist, sollte man zu finden erwarten, daß die magnetischen Stürme um die Äquinoktien mit der größten Häufigkeit auftreten. Dies ist nun eben der Fall (12, Taf. IV), und was die magnetischen Stürme angeht, gilt diese Verteilung nicht nur für niedrigere und mittlere Breiten, sondern, wie aus den Beobachtungen von Birkelands Nordlichtexpedition 1902—03 hervorgeht, zeigen auch an den vier arktischen Stationen die magnetischen Stürme ein ausgeprägtes Minimum um das Wintersolstitium (45 II, S. 526).

D. Die mehrjährigen Perioden des Nordlichts.

a) Beziehung zu den Sonnenflecken.

Schon Mairan beschäftigt sich mit der Frage nach vieljährigen Perioden des Polarlichts (1, S. 250). Er erwähnt alle diejenigen bekannten Fälle, in denen das Nordlicht besonders kräftig aufgetreten ist, und entwirft sogar den Gedanken, daß die Häufigkeit des Nordlichts zu derjenigen der Sonnenflecken möglicherweise in Beziehung stehen möge.

Im Jahre 1826 wurden die periodischen Änderungen der Sonnenfleckenhäufigkeit durch Schwabe erkannt. Dies gab zu einer Reihe von eingehenden Untersuchungen von Forschern, wie Warren de la Rue, Carrington, Secchi, Spörer und besonders R. Wolf in Zürich Anlaß, durch welche festgestellt wurde, daß die Sonnenfleckenhäufigkeit eine besonders ausgeprägte Periode von 11 Jahren zeigt.

Nachdem schon Mairan und Bergmann den Gedanken entworfen hatten und Forscher, wie J. A. Brown, R. Wolf, A. Secchi und Chr. Hansteen (6) sich mit der Sache beschäftigt hatten, gelang es endlich Fritz (1862), Loomis (1865) und Lovering (1870) mit Sicherheit nachzuweisen, daß auch das Nordlicht die nämliche elfjährige Periode wie die Sonnenflecken aufweist (12, S. 196), und zwar so, daß das Maximum der Sonnenflecken angenähert mit dem Maximum von Nordlichtern zusammenfällt.

Die maximale Häufigkeit der Sonnenflecken ist mehr oder minder periodischen Änderungen unterworfen, und es scheint, als ob diese Schwankungen in der maximalen Sonnentätigkeit auf die Häufigkeit der Nordlichter einen verhältnismäßig großen Einfluß ausüben, indem ausgeprägte säkuläre Schwankungen vorhanden sind. Hansteen (6) gibt eine Periode von 95 Jahren an und Olmstedt (7) findet einen Zeitraum von 25 Jahren mit großer Häufigkeit von einem Zeitraum von 40 Jahren geringer Häufigkeit nachgefolgt. Fritz setzt die Periode zu 55 Jahren (12, S. 161).

b) Mehrjährige Perioden nahe der Nordlichtzone.

Für die polaren Gegenden, wo die Verhältnisse das allerhöchste Interesse darbieten dürften, ist das vorliegende Beobachtungsmaterial sehr unvollständig und auf zerstreutere Beobachtungen beschränkt. Die zusammenhängenden Beobachtungsreihen der Polarexpeditionen umfassen selten Zeiträume von mehr als 2—3 Jahren und bilden daher für die Ermittlung der mehrjährigen Perioden nur eine lückenhafte Grundlage.

Eine erfreuliche Ausnahme bilden doch ein paar längere Beobachtungsreihen von Grönland, die eine von **Rudolph** für die Jahre 1840—51 von Jakobshavn und die zweite, längere, die man dem ausgezeichneten Nordlichtbeobachter **Kleinschmidt** verdankt, für den Zeitraum 1865 bis 1880 (12, S. 141 und 22, S. 13).

Die Beobachtungen **Kleinschmidts** sind von dem bekannten Nordlichtforscher **Tromholt** bearbeitet (22). Er findet zwischen der Variation der Nordlichthäufigkeit und der Sonnenfleckenhäufigkeit einen ausgeprägten Unterschied. Die Nordlichter scheinen in Jahren mit Minimum von Sonnenflecken fast ebenso häufig wie in Maximumsjahren aufzutreten. Dieses Resultat ist durch andere längere Beobachtungsreihen von Jakobshavn, Upernivik, Iviktut und Stykkisholm bestätigt worden.

Dieser Unterschied zwischen dem Auftreten des Nordlichts während längerer Zeiträume an der Nordlichtzone und an niedrigeren Breiten entspricht demjenigen der jährlichen Variation und **Tromholt** nimmt nun an, daß in den beiden Fällen das Verhältnis von einer Bewegung der Nordlichtzone relativ zum Erdäquator herrühre. Die Nordlichtzone sollte also nach **Tromholt** einer täglichen, einer jährlichen und einer elfjährigen Bewegung unterworfen sein. Gegen diese Erklärung **Tromholts** können doch berechtigte Einwände erhoben werden, indem wohl keine der genannten drei Perioden durch eine Bewegung der Nordlichtzone allein völlig erklärt werden kann. Soweit wir aber aus dem statistischen Material Schlüsse ziehen dürfen, steht es fest, daß wesentlich nur an niedrigeren Breiten die Häufigkeit des Nordlichts den Variationen im Auftreten der Sonnenflecken folgt. Dieser Umstand mag freilich zum Teil daher rühren, daß in der Statistik die Stärke des Nordlichts nicht mit berücksichtigt ist. Da indessen, wie erwähnt, die Nordlichterscheinungen an niedrigeren Breiten immer von starken magnetischen Störungen begleitet sind und da weiter die magnetischen Störungen eine sehr ausgeprägte elfjährige Periode aufweisen, darf man wohl auch hier in der Verschiedenheit der Perioden an höheren und niedrigeren Breiten die Wirkung magnetischer Störungen sehen.

§ 5. Die Beziehung des Nordlichts zu den magnetischen Stürmen.

Diejenige Erklärung des Unterschieds in der Periodizität des Nordlichts an höheren und niedrigeren Breiten, die wir eben angedeutet haben, setzt eine gewisse Unabhängigkeit des Nordlichts von den magne-

tischen Stürmen voraus. Andererseits unterliegt es gar keinem Zweifel, daß diese beiden Erscheinungen auf das engste miteinander verknüpft sind. Daß starke Nordlichter von starken magnetischen Störungen begleitet sind, wurde schon von Halley 1716 bemerkt. Die Sache wurde von den Schweden Hiorter und Celsius 1741 näher studiert und ist seitdem der Gegenstand einer großen Menge von Untersuchungen gewesen. Durch diese ist u. a. festgestellt worden, daß die magnetischen Stürme wie die Nordlichter am kräftigsten in der Nordlichtzone auftreten. Trotz des unzweifelhaft innigen Zusammenhanges ist es aber bisher noch nicht gelungen, für denselben ein einfaches Gesetz zu finden, das seine wahre Natur zu erkennen gestattet.

Die meisten Forscher, die sich mit der Sache beschäftigt haben, finden die Zusammengehörigkeit ziemlich verwickelt und erwähnen eine Reihe von Fällen, wo starke magnetische Stürme ohne Nordlichter aufgetreten sind wie auch starke Nordlichter ohne magnetische Störungen. Weyprecht findet, daß es besonders die stark bewegten Nordlichter sind, die von starken magnetischen Wirkungen begleitet werden, und setzt dies mit dem Verhältnis in Verbindung, daß die sehr beweglichen Nordlichter sehr nahe der Erdoberfläche aufträten. Wie wir späterhin sehen werden, hat sich diese Annahme über die Höhe der stark bewegten Nordlichter nicht bewährt. Der Umstand wird wohl am einfachsten durch die Tatsache erklärt, daß die am stärksten bewegten Nordlichter in der Zeit ihres Auftretens mit der kräftigsten Entfaltung des Nordlichts zusammenfallen. Wijkander findet auch keinen einfachen Zusammenhang und hält das Nordlicht für eine Art Sekundärerscheinung derjenigen elektrischen Ströme, welche die magnetischen Stürme erzeugten (21). Auch Birkeland wurde seinerzeit, wie wir sehen werden, zu einer ähnlichen Ansicht geleitet (44). Später gelangte er jedoch durch seine eingehenden Untersuchungen über die magnetischen Stürme zu dem Ergebnis, daß die Nordlichter und die magnetischen Stürme eine gemeinschaftliche kosmische Ursache haben, daß aber diejenigen Ströme, welche die Nordlichter hervorrufen, nur einen kleinen Teil des gesamten Stromsystems ausmachen (47).

Die Beziehung zwischen Nordlicht und magnetischen Stürmen ist neuerdings von Vegard (70 und 71) behandelt worden auf Grundlage von Nordlichtbeobachtungen in Bossekop 1912—13 und gleichzeitigen magnetischen Registrierungen vom Haldde-Observatorium. Es ergibt sich, daß die beiden Erscheinungen freilich in der Regel innerhalb derselben Zeiträume auftreten, daß sie aber an Stärke in ganz verschiedener Weise variieren. Besonderes Gewicht legt er dem Umstand bei.

daß starke Nordlichter gerade über dem Orte auftreten können, ohne nennenswerte magnetische Wirkungen auszuüben. Da man weiter annehmen muß, daß alle gewöhnlich vorkommenden Nordlichtformen in physikalischer Hinsicht gleichartig sind, zieht er hieraus den Schluß, daß das Nordlicht im ganzen nur geringe magnetische Wirkung ausübt und daß die stärkeren magnetischen Störungen anderen Stromsystemen zuzuschreiben sind, die sich als Nordlichter nicht kundgeben. Dies erklärt sogleich den Umstand, daß die magnetischen Stürme mit Rücksicht auf die periodischen Änderungen von den Nordlichtern ziemlich verschieden sind, indem z. B. die magnetischen Störungen ihr Hauptmaximum um etwa 2—3 Uhr a. m. magnetischer Ortszeit, also 3—4 Stunden später als die Nordlichter, haben (45 II, S. 536 und 70, S. 861).

Trotzdem so die magnetischen Störungen nur in geringem Maß durch Nordlichter verursacht werden, sind doch die beiden Erscheinungen auf das engste verknüpft, so daß das Studium der einen für das Verständnis der anderen notwendigerweise große Bedeutung erhalten wird. Die Erforschung der magnetischen Stürme wird so in den Aufbau einer Theorie des Nordlichts notwendig eingegliedert werden müssen.

§ 6. Die Lage des Nordlichts im Raume.

A. Ältere Beobachtungen.

Für das Studium der Natur des Nordlichts wird es von sehr großer Bedeutung sein, seine Lage im Verhältnis zur Erdoberfläche bestimmen zu können. Das Nordlicht steht, wie wir gesehen haben, mit dem Erdmagnetismus in innigem Zusammenhang, so daß seine Form und sein Aussehen im wesentlichen vom magnetischen Felde der Erde bedingt sind. So sind die Nordlichtbogen angenähert längs der magnetischen Parallelen gerichtet, und die Richtung der Nordlichtstrahlen, es seien diese isoliert oder in mehr zusammenhängende Bänder oder Draperien vereinigt, fällt mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien nahe zusammen. Die Richtung der Strahlen wird durch die Lage des Radiationspunktes bei einer Kronenbildung am besten bestimmt. Von früheren Messungen mögen die von der französischen Kommission 1838—39 in Bossekop ausgeführten genannt werden, weiter diejenigen von Kap Thordsen 1882—83 von Carlheim-Gyllenskjöld, sowie Westmans von Spitzbergen 1899—1900.

Ein Vergleich der gefundenen Strahlenrichtungen mit der Rich-

tung zum magnetischen Zenit ist in der folgenden Tabelle gegeben (33, S. 14):

Tabelle III.

Ort	Magnetischer Zenit		Zenit des Nordlichts		Anzahl d.Beob.
	Azimut	Höhe	Azimut	Höhe	
Bossekop 1838—39 . .	169°,23	76°,33	172°,27	76°,10	43
Kap Thordsen 1882—83	167,25	80,58	172,80	79,92	59
Traurenberg 1899—1900	169,45	81,33	170,18	81,35	36

Die angegebenen Strahlenrichtungen, die als Mittelwerte aus einer großen Anzahl von Beobachtungen hervorgegangen sind, stimmen also mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien nahe überein. In vereinzelten Fällen sind indessen bedeutende Abweichungen von dieser Regel beobachtet worden; inwiefern diese reell sind oder nur auf Beobachtungsfehlern beruhen, kann nur durch eine sichere, ganz objektive Messungsmethode entschieden werden.

Eine solche objektive Methode gewährt uns die Photographie, mit deren Hilfe es auch am Haldde-Observatorium in Finmarken gelungen ist, von einer Reihe von Kronen Aufnahmen zu erhalten, die eine genaue Bestimmung der Strahlenrichtung gestatten. Das Ergebnis des Materials, das ich zurzeit unter Bearbeitung habe, wird in kurzem veröffentlicht werden.

Zur vollständigen Festlegung der Lage eines Nordlichtstrahls im Raume wird außer der Richtung auch die Angabe der Höhe seiner oberen und unteren Begrenzung gefordert. Die obere Grenze ist nicht scharf und daher nur schwer bestimmbar, dagegen ist die untere Begrenzung im allgemeinen überaus scharf und wohl definiert und bietet auch an sich das größte Interesse dar.

Höhenbestimmungen des Nordlichts wurden schon von Mairan 1726 vorgenommen. Das von ihm benutzte Verfahren, das im Prinzip den meisten späteren Höhenmessungen zugrunde liegt, besteht in einer gleichzeitigen Fixierung eines bestimmten Punktes im Nordlicht von zwei hinreichend weit entfernten Stationen aus. Obgleich die Methode theoretisch exakt ist und sehr einfach erscheint, ist gleichwohl eine genaue Bestimmung mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, die hauptsächlich in der Fixierung eines und desselben Nordlichtpunktes bestehen. Die Schwierigkeiten in dieser Hinsicht rühren teils von der starken Bewegung des Nordlichts her und teils von der Raumausdehnung des

Nordlichts, dessen Projektion auf die Himmelskugel vom Beobachtungsorte abhängig ist.

In diesen Übelständen hat man wohl die Ursache zu suchen, warum die früheren Messungen so wenig übereinstimmende Resultate lieferten. Mairan findet bei seinen in Frankreich beobachteten Nordlichtern Höhen, die zwischen 100 und 300 leagues variieren. Dalton, Potter, Cavendish und Airy geben Höhen von 80—160 km an. Dagegen wollen einzelne, wie Wrede (1804) und Loomis (1859), Höhen von 1000 km oder mehr gefunden haben. Fearnley hat eine Methode zur Bestimmung der Höhe der Bogen auf Grundlage von Beobachtungen von nur einer Station gegeben (10). Er findet für den unteren Rand eine Höhe von 175 km.

Sämtliche Beobachtungen von niedrigeren Breiten stimmen jedoch darin überein, den Charakter des Nordlichts als eine terrestrische Erscheinung darzutun. Weit widersprechender waren indessen die Beobachtungsergebnisse von den Gegenden um die Nordlichtzone. Eine große Anzahl von Beobachtungen wurde 1838—39 von Bravais und Lottin ausgeführt, die als Stationen Bossekop und Jupvik in Finmarken hatten. Sie fanden, daß das Nordlicht in Höhen zwischen 100 und 200 km auftrat. Freilich erwähnt Bravais Fälle, in denen das Nordlicht scheinbar sehr nahe an der Erdoberfläche aufgetreten ist, indem es vor den Gipfeln stand; allein er umfaßt seine Beobachtungen mit einem solchen Vertrauen, daß er meint, die letztere Wahrnehmung einer optischen Täuschung zuschreiben zu müssen. Um weiter die Richtigkeit der Höhenmessungen kontrollieren zu können, arbeitete Bravais ein Verfahren zur Bestimmung der Höhen der Bogen aus, das nur Beobachtungen von einer einzigen Station forderte. Die der Methode zugrunde liegende Annahme ist die, daß die Vertikalprojektion eines Nordlichtbogens als ein zu einem gewissen Erdradius senkrecht stehender Kreis betrachtet werden kann. Durch Beobachtungen der maximalen Höhe des Bogens sowie der Azimute der Schnittpunkte des Bogens mit dem Horizontalplan kann dann die Höhe ermittelt werden. Dieses Verfahren ergab Höhen, die mit den parallaktisch gefundenen in bestem Einklang standen. Das Verfahren ist auch später auf Kap Thordsen von Carlheim-Gyllenskjöld angewandt, welcher eine durchschnittliche Höhe von 58 km fand (27, S. 61).

Eine Reihe von späteren Nordlichtbeobachtern, wie Lemström, Weyprecht, Paulsen u. a., haben jedoch gemeint, daß das Nordlicht mitunter dicht an dem Erdboden auftrete, in Höhen von nur einigen hundert Metern. Um dies Verhältnis mit den Messungen von niedrigeren

Breiten in Übereinstimmung zu bringen, nahm man an (siehe 20, S. 68), daß die Höhe der Nordlichter, je nachdem man sich der Nordlichtzone näherte, stets abnehme und daß dort die Nordlichter bis zu dem Erdboden herabdringen könnten.

Die Frage nach der Realität dieser niedrigen Nordlichter ist für die Nordlichtforschung von der größten Bedeutung. Obgleich so viele tüchtige Nordlichtbeobachter behaupten, sie wahrgenommen zu haben, darf doch ihre Existenz nach den Ergebnissen der neuesten und viel zuverlässigeren Messungen als sehr zweifelhaft angesehen werden.

B. Das Störmersche Verfahren und dessen Ergebnisse.

Eine sichere Grundlage für die Bestimmung der Höhe des Nordlichts wurde erst erzielt, als es gelang, das Nordlicht mit einer einigermaßen kurzen Expositionszeit zu photographieren.

Der erste, welcher versucht hat das Nordlicht zu photographieren, ist der deutsche Forscher Prof. Brendel (1892). Er erhielt Aufnahmen mit Expositionszeiten von 7 Sek. (31).

Später, in den Jahren 1899—1900, wurden auf Spitzbergen von der russischen Gradmessungsexpedition unter der Leitung Sykoras und der schwedischen Expedition unter Westman Nordlichtphotographien aufgenommen (32 und 33). Die dabei benutzten Expositionszeiten sind doch nicht kleiner als 2 Minuten.

Im Jahre 1909 gelang es Störmer (52), die photographische Methode in hohem Grade zu verbessern. Durch Anwendung sehr lichtstarker Kinematographenlinsen und hochempfindlicher Platten konnte er bei starken Nordlichtern die Expositionszeit bis auf $1/2$ Sek. herabsetzen.

Dies war ein Resultat von bedeutender Tragweite, indem hierdurch eine verhältnismäßig scharfe Abbildung von selbst sehr beweglichen Nordlichtern ermöglicht und damit die Grundlage des von Störmer ausgearbeiteten sicheren und gänzlich objektiven Verfahrens zur Bestimmung der Höhe des Nordlichts gegeben ist.

Das Störmersche Verfahren unterscheidet sich im Prinzip nicht wesentlich von dem von Mairan angegebenen; allein die dem letzteren anhaftenden Fehlerquellen sind dabei bedeutend reduziert worden.

Störmers Verfahren ist kurz das folgende:

Ein bestimmter Bereich des Nordlichts wird gleichzeitig von zwei mittels Telephon verbundenen Stationen, deren Lage und Abstand bekannt sind, photographiert. Notwendige Bedingung für eine Höhen-

bestimmung ist nun, daß auch einige Sterne auf den Bildern mitgekommen sind. Wenn die Nordlichtbilder scharf sind, werden sich leicht auf den beiden Bildern korrespondierende Punkte identifizieren lassen. Werden nun die Bilder so aufeinander gelegt, daß die Sterne zur Deckung gebracht werden, so wird das Nordlicht auf dem einen Bild relativ zu demjenigen auf dem anderen Bild eine gewisse Verschiebung zeigen (Taf. III). Aus dieser Verschiebung kann nun leicht der Parallaxenwinkel ermittelt werden. Durch die Zeit für die Aufnahme ist nun die Lage der bekannten mitphotographierten Sterne am Himmel gegeben und durch Ausmessung der Lage des Nordlichts relativ zu den Sternen auf den beiden Bildern erhält man durch einfaches, trigonometrisches Rechnen die Lage im Raume eines jeden auf den beiden Bildern identifizierbaren Punktes.

Bei einer genaueren Bestimmung muß man durch eine Reihe von Korrektionen die Deformation in der optischen Abbildung beseitigen. Störmer und Vegard haben sehr schnelle graphische Methoden[1]) für die Höhenbestimmung mit Anbringung der Korrektionen in Anwendung gebracht.

Wie erwähnt, bietet dieses photographische Verfahren gegenüber dem älteren visuellen erhebliche Vorteile. Die Festlegung korrespondierender Punkte ist viel sicherer und die Lage dieser Punkte kann viel genauer bestimmt werden. Die dabei erzielte Genauigkeit hängt von mehreren Umständen, wie Länge und Lage der Basislinie, Lage des Nordlichts relativ zur Basislinie und zum Horizont sowie der Schärfe des Bildes, ab. Man kann so für die Bestimmung der Nordlichthöhen keine feste prozentuale Genauigkeit annehmen; unter glücklichen Umständen wird jedoch der Fehler 1 Proz. nicht überschreiten.

Die ersten Messungen nach dieser Methode wurden von Störmer 1909 ausgeführt. Die benutzte Basislinie von nur 4,5 km war indessen zu klein, um genauere Bestimmungen zu ermöglichen, doch traten schon bei diesen Messungen die großen Vorzüge der Methode klar zutage. Die gefundenen Höhen variieren zwischen 40 und 370 km. Wegen der kleinen Parallaxen sind wohl die einzelnen Werte mit recht bedeutenden Fehlern behaftet und besonders die niedrigen Höhen scheinen sehr

1) Eine Beschreibung dieser graphischen Methoden wird in einem Bericht von Störmer über seine Nordlichtexpedition 1913 gegeben werden, sowie in einem bald zu veröffentlichenden Werke von Vegard und Krogness über die Ergebnisse der Nordlichtbeobachtungen vom Haldde-Observatorium.

unsicher zu sein. Einige in Christiania über eine bedeutend längere Basislinie vorgenommene Messungen gaben eine durchschnittliche Höhe von etwa 100 km.

Die nächstfolgenden Höhenbestimmungen in den Gegenden um die Nordlichtzone wurden im Winter 1912—13 von Krogness und Vegard ausgeführt. Die Basislinie Haldde—Bossekop betrug 12,5 km (73). Gleichzeitig beobachtete Kurt Wegener als Mitglied der Expedition Hergesells auf Spitzbergen über einer Basislinie von 10 km (26). Krogness und Vegard finden, daß die untere Grenze zwischen 81 und 137 km gelegen ist mit einer Durchschnittshöhe von 108,2 km. Wegener findet Höhen, die zwischen 70 und 200 km variieren, mit einer maximalen Häufigkeit im Intervalle 100—120 km. Etwas später, im Frühling 1913, unternahm Störmer eine zweite Expedition nach Bossekop und photographierte jetzt über die Basislinie Bossekop—Store Korsnes von 27,5 km. Das erhaltene reichhaltige Material liegt bis jetzt noch nicht völlig bearbeitet vor, dagegen sind einige vorläufige Mitteilungen über die Ergebnisse veröffentlicht worden (54, 55, 56, 57, 58). Die gefundenen Höhen variieren zwischen 86 und 325 km. Die größte Anzahl liegt im Intervalle 90—130 km mit einem Maximum für die Höhe 105 km.

In einer Mitteilung an die Kristiania Videnskapsselskap im Herbst 1916[1]) hat Störmer Kurven über die Verteilung des Nordlichts auf die verschiedenen Höhen gegeben. Es zeigt sich dabei, daß außer dem erwähnten Maximum noch mehrere andere vorkommen. Diese Resultate sind indessen schwierig zu deuten, indem man über die Lage der berechneten Punkte relativ zum unteren Rand keine genaue Angabe findet.

Unterdessen hat das Haldde-Observatorium unter der Leitung von Krogness die Parallaxenphotographierung fortgesetzt. Ein Material von den Jahren 1913 und 1914, aus über 400 wohlgelungenen parallaktischen Aufnahmen bestehend, ist von Vegard bearbeitet worden. Bis jetzt liegen auch hier nur vorläufige Ergebnisse veröffentlicht vor (74).

Bei dieser Bearbeitung ist bei der Auswahl der zu berechnenden Punkte zwischen unterer und oberer Grenze scharf unterschieden worden. Auf eine genaue Bestimmung der unteren Grenze ist ein besonderes Gewicht gelegt, wobei die einzelnen Nordlichtformen getrennt behandelt worden sind. In Tabelle IV sind die gefundenen mittleren Höhen der unteren und der oberen Grenze für die wichtigsten Nordlichtformen gegeben:

1) Und in Terr. Magn., Dez. 1916.

Tabelle IV.

Nordlichtform	Mittlere Höhe	
	Untere Gr.	Obere Gr.
Diffuser Bogen	109,4 km	144,5 km
Draperieförmiger Bogen .	106,5 „	174,3 „
Draperie	110,2 „	174,8 „
Strahlen	115,5 „	240,3 „
Nordlichtdecke	104,0 „	

Wir sehen, daß die Höhe des unteren Randes für die verschiedenen Nordlichtformen im Durchschnitt ungefähr dieselbe ist. Die strahlenförmigen, bewegten Nordlichter scheinen ein wenig höher als die ruhigen, diffusen zu liegen.

Vegard und Krogness haben auch untersucht, wie sich die unteren Grenzen der am häufigsten vorkommenden Formen auf den verschiedenen Höhen verteilen. Das Ergebnis ist durch die Kurven der Fig. 2 graphisch dargestellt. Hier ist die Höhe als Ordinate abgesetzt und in Intervalle von 2 km aufgeteilt gedacht. Für jedes Intervall ist dann als Abszisse die Anzahl aller innerhalb desselben fallenden Nordlichthöhen aufgetragen. Die Gesamtzahl der gemessenen Höhen, die als Grundlage dieser Statistik dienen, beträgt 1920.

Kurve I gibt die Verteilung für die Bogen,
„ II „ „ „ „ „ Draperien,
„ III „ „ „ „ „ draperieförmigen Bogen,
„ IV „ „ „ „ „ Gesamtzahl.

Wir sehen, daß sämtliche Kurven zwei Maxima zeigen, die für sämtliche drei Formen bei genau denselben zwei Höhen, 100 und 106 km, fallen.

Wir werden später sehen, daß die Existenz dieser zwei Maxima, die schon früher durch Störmers Messungen angedeutet worden sind, für die Theorie des Nordlichts eine Tatsache von großer Tragweite ist.

Von einer jeden Theorie unabhängig haben diese Höhenmessungen die nahe Verwandtschaft zwischen den gewöhnlich vorkommenden Nordlichtformen gezeigt, indem die letzteren dieselben charakteristischen Maxima und angenähert dieselbe durchschnittliche Höhe aufweisen.

Die bisher ausgeführten sicheren Messungen über die Höhe des Nordlichts stimmen mit den Ergebnissen eines Teiles der früheren visuellen Beobachtungen gut überein. So haben Dalton, Cavendish,

Potter, Airy, Fearnley und Bravais das Nordlicht in dem richtigen Höhenintervall placiert. Dagegen stehen sie mit der Annahme entschieden in Widerspruch, daß die Nordlichter, und besonders die stark bewegten Formen, ganz nahe dem Erdboden auftreten sollten. In dem ganzen bedeutenden Material, das bis jetzt bearbeitet vorliegt und

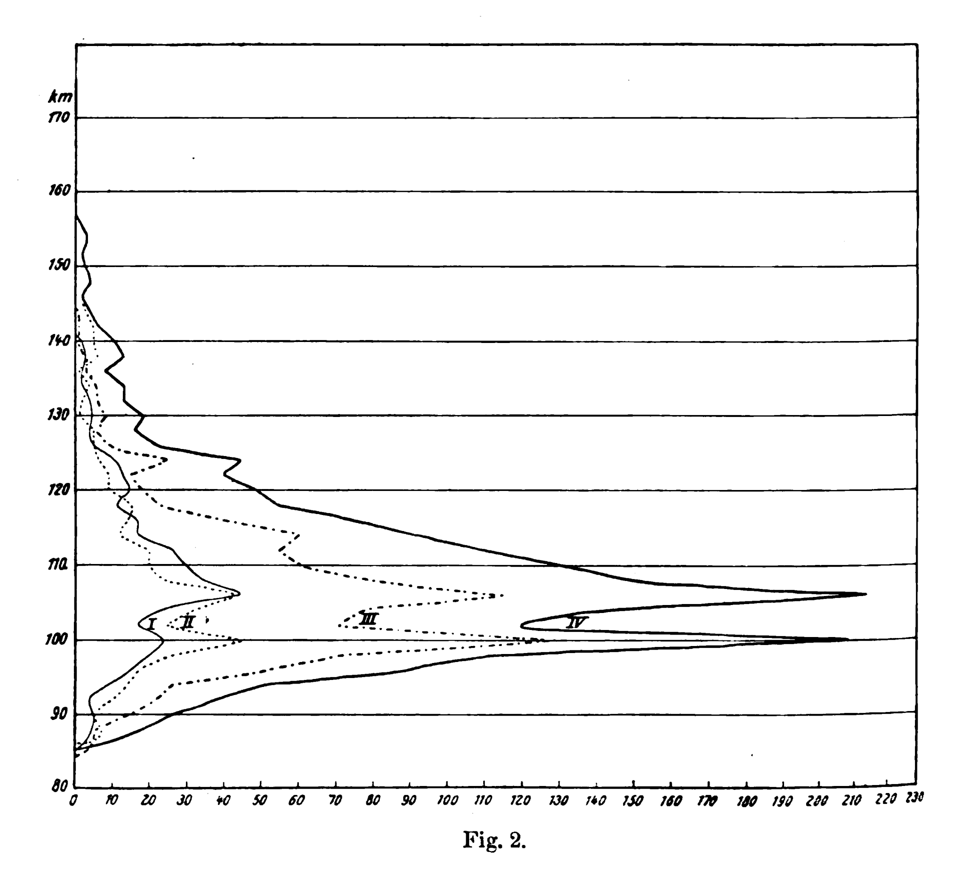


Fig. 2.

das auch eine große Anzahl zum Teil sehr kräftiger Nordlichter der verschiedensten Formen enthält, ist kein Nordlicht vorgekommen, das tiefer als etwa 70 km herabgedrungen ist[1]). Es ist sogar wahrscheinlich, daß auch dieser letztere Wert zu klein ist, denn wegen der mög-

1) Wir sehen hier von den niedrigen Höhen bei den ersten Messungen Störmers ab, da diese wegen der geringen Länge der Basislinie mit großen Fehlern behaftet sind.

lichen Fehler, die bis 15—20 Proz. betragen können, müssen Höhen vorkommen, die etwa 15 Proz. unter den niedrigsten wahren Werten liegen. Man darf daher wohl kaum sagen, daß das Nordlicht jemals näher der Erde als etwa 95 km aufgetreten ist. Es zeigt sich auch, daß die niedrigen Höhen immer durch solche Bestimmungen erhalten werden, wo die Genauigkeit wegen ungünstiger Umstände klein ist. Bei scharfen Nordlichtern, unter sonst günstigen Bedingungen für Höhenmessung, findet man immer Höhen, die größer als 95 km sind.

Es könnte möglich sein, daß die Höhe des Nordlichts mit der Sonnentätigkeit variierte, in der Weise, daß die Nordlichter in Jahren mit vielen Sonnenflecken tiefer herunterdringen würden. Die bisher ausgeführten, mehrere Jahre umfassenden Messungen scheinen indessen von einer derartigen Variation keine Andeutung zu geben. Die charakteristische Anhäufung bei 100 km ist in den Jahren 1909, 1912—13 und 1914 wiedergefunden worden. Inwiefern das Nordlicht in Jahren mit besonders starken Nordlichtentfaltungen niedriger auftreten mag, kann erst durch weitere ausgedehnte Messungen entschieden werden. Es scheint indessen wahrscheinlich, daß dies nicht der Fall ist und daß die beobachteten sehr niedrigen Nordlichter als optische Täuschungen erklärt werden müssen. Wie leicht man sich durch einen subjektiven Eindruck irreleiten kann, geht aus dem Umstand hervor, daß die starken strahlenförmigen Nordlichter nach unseren Messungen höher als die ruhigen Bogen liegen, während man doch beim Anblick den Eindruck bekommt, als seien sie viel tiefer gelegen, ja es sieht oft aus, als erreichten sie den Erdboden.

Die Höhe des Nordlichts scheint auch nicht mit dem Breitengrade nennenswert zu variieren. So bemerken Krogness und Vegard (73), daß man für denselben Zeitraum 1912—13 in Bossekop ungefähr dasselbe Höhenintervall wie in Spitzbergen findet. Weiter geben die von Störmer an mittleren Breiten ausgeführten Messungen angenähert dieselben Höhen wie nahe der Nordlichtzone.

Als Zusammenfassung der Ergebnisse der ausgeführten Höhenmessungen können wir also aussprechen:

1. Die untere Begrenzung der verschiedenen Nordlichtformen liegt angenähert in demselben Höhenintervall. Keine Nordlichter sind mit Sicherheit näher der Erdoberfläche als etwa 95 km nachgewiesen.

2. Die meisten Nordlichter gehören zu einer von zwei Gruppen, wovon die eine ihre untere Begrenzung in einer Höhe von 100 km, die andere in einer Höhe von 106 km hat. Wahrscheinlich existieren

noch mehrere andere Gruppen, deren untere Begrenzungen in andere Höhen fallen.

3. Die Höhe des Nordlichts scheint mit dem Breitengrade wie auch von Jahr zu Jahr wenig zu variieren. Die Lage der charakteristischen Maxima scheint nach den bisher vorliegenden Beobachtungen invariant zu sein.

4. Die großen Höhen sprechen nicht zugunsten einer solchen engen und direkten Verbindung zwischen Nordlicht und meteorologischen Verhältnissen, wie von vielen früheren Nordlichtforschern angenommen ist.

II. Kapitel.

Historische Übersicht über die Theorien des Nordlichts.

§ 7. Einteilung der Theorien.

Seit dem Beginn der systematischen Erforschung des Nordlichts am Anfang des 18. Jahrhunderts sind zahlreiche Versuche gemacht worden, das Entstehen des Nordlichts zu erklären. Nach ihrer Art kann man die wichtigsten Nordlichttheorien folgendermaßen einteilen:

Optische Theorien,
Kosmisch-mechanische Theorien,
Terrestrisch-magnetische Theorien,
Kosmisch-magnetische Theorien,
Elektrische Entladungstheorien,
Elektromagnetische Theorien,
Terrestrische Strahlungstheorien,
Kosmische Strahlungstheorien.

§ 8. Optische Theorien.

In der altnorwegischen Schrift „Kongespeilet" von etwa 1250 nimmt der unbekannte Verfasser an, das Nordlicht rühre daher, daß das arktische Eis in der Nacht einen Teil desjenigen Lichts ausstrahle, das am Tage aufgenommen sei. Eine derartige Annahme mag jetzt absurd erscheinen, muß aber dennoch als für die Zeit sehr bemerkenswert angesehen werden. Glaubte man doch damals in allen Naturerscheinungen dieser Art mystische Ursachen zu erblicken. Sonderbarer erscheint es, daß ähnliche optische Theorien durch Männer wie Descartes, Sir John Franklin, Roß und so spät wie 1873 von Wolfert zum Ausdruck gelangen (20).

§ 9. Kosmisch-mechanische Theorien.

Eine der bekanntesten Nordlichttheorien wurde im Jahre 1733 von Mairan (1) aufgestellt. Mairan verbindet das Nordlicht mit dem Zodiakallicht, das nach der Anschauung der damaligen Zeit einen leuchtenden, in der Äquatorialebene der Sonne verbreiteten Ring aus kosmischem Staub bildete. Sobald die Erde mit dem kosmischen Staub in Kontakt kommt, zieht sie ihn an, leuchtende Staubmassen fallen gegen die Erde und erzeugen Leuchten in der Atmosphäre.

Wir finden in dieser Theorie viele Züge, die an die moderne Auffassung erinnern. Auch Birkeland will ja im Zodiakallicht eine mit dem Nordlicht innig verwandte Erscheinung sehen.

Mairans Erklärung wurde von den Zeitgenossen mit großer Begeisterung empfangen, gelangte jedoch, nachdem man über die Natur der Erscheinung nähere Kenntnis gewonnen hatte, später in Verfall. Besonders stark kritisiert wurde die Theorie von Euler und Lambert, welche die Meinung äußerten, daß, falls es kosmischen Ursachen sein Entstehen verdanke, das Nordlicht an der täglichen Umdrehung des Himmelsgewölbes teilnehmen müsse. Dies ist aber nicht der Fall; Bravais findet vielmehr, daß die entgegengesetzte Bewegung die häufigere ist. Diese Einwände wurden im allgemeinen als entscheidende Beweise für die Unrichtigkeit der Mairanschen Theorie angenommen und sind noch im Jahre 1896 als Hauptgrund für den terrestrischen Ursprung des zwar durch kosmische Ursachen beeinflußbaren Nordlichts angegeben (20). Nichtsdestoweniger sind diese Einwände bei der modernen Nordlichtforschung als unhaltbar ausgefallen und der Grund liegt einfach darin, daß man nicht mit hinreichend großen Geschwindigkeiten der kosmischen Partikeln rechnete.

§ 10. Terrestrisch-magnetische Theorien.

Schon Halley erkannte die Verbindung zwischen dem Nordlicht und dem Erdmagnetismus und legte 1716 den Gedanken dar, das Nordlicht rühre von einem vom Erdinnern ausgestoßenen „magnetic vapour" her. Dalton hat 1793 der Halleyschen magnetischen Hypothese eine bestimmtere Form gegeben (8). Durch seine jahrelangen Beobachtungen und Studien über das Nordlicht hat Dalton die innige Beziehung des Nordlichts zu dem Erdmagnetismus erkannt und u. a. gefunden, daß die Richtung der Nordlichtstrahlen durch das erdmagnetische Feld bestimmt ist. Er schließt hieraus, daß das Nordlicht aus einer magnetisch beeinflußbaren Substanz besteht und nimmt als solche Eisenstaub an.

Doch meint er, das Leuchten sei eine elektrische Erscheinung, welche an die Entladungen in luftverdünnten Räumen erinnere. Biot sucht 1820 (9) diese Theorie weiter zu entwickeln, indem er die notwendigen Metallpartikeln als von Vulkanen um die Pole der Erde erzeugt annimmt.

§ 11. Kosmisch-magnetische Theorien.

Im Jahre 1844 veröffentlichte E. H. von Baumhauer seine Meteorstaubtheorie, die als eine Vereinigung der Mairanschen kosmischen und der Daltonschen magnetischen Theorie betrachtet werden kann. Er nimmt an, das Nordlicht sei von eisenhaltigem Meteorstaub erzeugt, welches vom Weltraum in die Atmosphäre der Erde eindringe. Zum weiteren Unterschied von Dalton meint er, das Leuchten sei ähnlich wie bei den Sternschnuppen durch Reibung in der Atmosphäre hervorgerufen. Ähnliche Meteorstaubtheorien sind seither von Förster (16), Zehfuß (17), Töppler und Gronemann (25) vertreten worden.

§ 12. Elektrische Entladungstheorien.

Die äußere Ähnlichkeit zwischen Nordlichtern und dem durch Entladungen in luftverdünnten Räumen erzeugten Leuchten mußte sofort ins Auge fallen, und schon Canton (3) schlägt die Hypothese vor, das Nordlicht rühre von elektrischen Entladungen in den höchsten Schichten der Atmosphäre her. Diese Hypothese hat vor allen anderen besonders großes Ansehen genossen und ist seither in den verschiedensten Gestalten aufgetreten, je nach der Weise, in welcher man sich die elektrischen Entladungen erzeugt dachte. In der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, bis Birkeland seine Nordlichttheorie gründete, konnte sich noch diese elektrische Entladungstheorie der größten Anerkennung erfreuen.

In der nächstfolgenden Zeit nach Canton wurden ähnliche Anschauungen von Hamilton, Beccaria, Priestley, Eberhard, Ellis und einer Reihe von anderen verfochten. Diese älteren Forscher begnügen sich indessen im wesentlichen damit, die elektrische Natur der Nordlichter festzustellen zu suchen, ohne auf die Entstehungsweise dieser elektrischen Entladungen näher einzugehen.

Erst nach den Arbeiten von De la Rive können wir von einer eigentlichen elektrischen Entladungstheorie sprechen (18). De la Rive nimmt (1865) an, daß durch Kondensation von Wasserdampf am Äquator der Erde positive Elektrizität entstehe, die dann mit den Winden gegen die Polargegenden getrieben werde, sich dort mit der negativen Elek-

trizität vereinige, wobei Nordlicht erzeugt werde. Um den Zusammenhang der Nordlichter mit den Sonnenvorgängen zu erklären, nimmt er einen Einfluß des Zustandes der Sonne auf die Luftelektrizität an.

Besonders bemerkenswert ist bei der Theorie von De la Rive der Umstand, daß die Ursache des Nordlichts in meteorologischen Verhältnissen gesucht wird. Bei den für die physikalische Forschung grundlegenden Arbeiten von Mayer, Joule, Clausius, Thomson und Helmholtz um die Mitte des vorigen Jahrhunderts war die Thermodynamik stark in den Vordergrund getreten. Dieses Verhältnis spürt man sogleich in ihrem Einwirken auf die Auffassung des Nordlichts, indem für längere Zeit, ja wohl bis zu unseren eigenen Tagen, ein starker Drang sich geltend machte, das Nordlicht mit meteorologischen Verhältnissen in Verbindung zu setzen.

J. R. Mayer stellt die Hypothese auf, das Nordlicht sei von elektrischen Entladungen hervorgerufen, die bei dem Hinstreichen der Passatwinde längs der Meeresoberfläche gebildet und gegen die Erdpole getrieben wurden. Auch Mohr schreibt die Entstehung der Elektrizitätsladungen den Winden zu, allein nicht der Reibung zwischen bewegter Luft und Wasser, sondern zwischen entgegengerichteten Luftströmen der höheren Atmosphärenschichten. Eine ähnliche Theorie ist von Prestel verfochten worden.

De la Rive hat auch versucht, das Nordlicht experimentell nachzumachen. Sein Apparat bestand aus einem magnetischen Eisenstab, welcher dermaßen in einer Glasröhre angebracht war, daß nur die Enden (Pole) frei waren. Das Ganze wurde in einem Raume aufgehängt, welcher dann luftverdünnt wurde. Bei den elektrischen Entladungen wurde eine Reihe von Leuchterscheinungen erzeugt, die stark an Nordlichter erinnerte. Die Theorie und Experimente von De la Rive haben bei einer Reihe von Nordlichttheorien der bekanntesten Nordlichtforscher wie Loomis, Hammerschmied, Lemström und Rand Capron als Vorbild gedient. Die zwei letzteren haben ähnlich wie De la Rive Nordlichtapparate konstruiert, die zu ihrer Zeit großes Aufsehen erregten. Lemström hat sogar versucht, mittels eines über einem Gipfel ausgespannten Leitungsnetzes künstliches Nordlicht in der Atmosphäre zu erzeugen.

§ 13. Elektromagnetische Theorien.

Die elektromagnetischen Theorien unterscheiden sich von den soeben behandelten wesentlich durch die Art und Weise, auf welche die das Nordlicht hervorrufenden elektrischen Ströme zustande gekommen gedacht sind.

Schon vor der Entdeckung der elektromagnetischen Induktion hatte Dove die Ansicht vertreten, die Ursache des Nordlichts sei in magnetischen Variationen im Erdinnern zu suchen. Bestimmter formuliert wurde dieser Gedanke von Balfour Stewart (1868), welcher meint, das Nordlicht rühre von sekundären elektrischen Strömen her, die von durch unbekannte Ursachen erzeugten plötzlichen magnetischen Variationen hervorgerufen seien. Die bekannteste elektromagnetische Theorie ist doch die von Edlund 1878 aufgestellte (20, S. 162). Seinen Ausgangspunkt nimmt Edlund in der sogenannten unipolaren Induktion, welche bei der Umdrehung der Erde in den leitenden Schichten der Atmosphäre vom Äquator gegen die Pole gerichtete elektrische Ströme erzeugen sollte. Diese Hypothese besitzt gegenüber den meisten anderen den erheblichen Vorteil der Vollständigkeit, indem hier auch die Entstehung der Ströme in rationeller Weise zu erklären versucht wird. Allein abgesehen von der Frage, ob bei den obwaltenden Verhältnissen solche Ströme überhaupt entstehen können, wird die Hypothese bald auf fundamentale Schwierigkeiten stoßen. Sie kann z. B. in keinerlei Weise die Formen des Nordlichts erklären, ebensowenig seine periodischen Änderungen. Gleichwohl konnte sie sich eine Zeitlang großen Ansehens erfreuen, und selbst so spät wie 1896 findet Angot (20), daß sie, obwohl nicht frei von Einwänden, doch im großen und ganzen eine befriedigende Erklärung darbietet.

Es ist nicht schwer in unseren Tagen, die älteren Theorien einer Kritik zu unterziehen. Allein wir müssen uns dabei an die wissenschaftlichen Voraussetzungen der Zeit erinnern. Das genügende Verständnis vieler der zur Erklärung herangezogenen Tatsachen und Erscheinungen war ja bei weitem noch nicht erreicht, daher der einseitige und symptomatische Charakter der Theorien. Man knüpfte an eine einzelne Erscheinungstatsache des Nordlichts an, die man dann auf einigermaßen befriedigende Weise zu erklären suchte, während andere ebenso wichtige Eigenschaften des Nordlichts dabei außer Betracht gelassen wurden und folglich gewöhnlich unerklärt blieben.

Es ist interessant zu bemerken, wie die Nordlichttheorien Hand in Hand mit der Entwicklung der Physik gehen. Man darf sagen, daß die Nordlichttheorien die naturwissenschaftliche Erkenntnis der Zeit abspiegeln.

In der ersten Zeit bildete natürlich die Lehre von der Gravitation, dem Licht und dem Magnetismus die Grundlage für die Theorien des Nordlichts. Mit der Entdeckung der weiteren elektrischen Erscheinungen und insbesondere der elektrischen Entladungen stellen sich die elek-

trischen Theorien sowie die elektromagnetischen und thermoelektrischen ein. Auch die Entwicklung der Wärmelehre und der Meteorologie übt, wie erwähnt, auf die Theorien des Nordlichts bedeutenden Einfluß aus, welcher sich zum Teil bis auf unsere Tage erhalten hat. Endlich gibt uns die Entdeckung der elektrischen Strahlen in neuerer Zeit neue Möglichkeiten für das Verständnis der Nordlichterscheinung, und es scheint, als sei endlich das richtige Agens zur Erklärung dieser geheimnisvollen Leuchtungen gefunden.

§ 14. **Terrestrische Strahlungstheorien.**

Der entscheidende Schritt in der Richtung der jetzigen Auffassung des Nordlichts wurde von dem bekannten Nordlichtforscher Adam Paulsen im Jahre 1893 gemacht (30, Teil IV). Paulsen bemerkt, daß die gewöhnlichen elektrischen Nordlichttheorien, wie sie von De la Rive, Lemström und anderen entwickelt sind, die Form und Struktur des Nordlichts sowie den Umstand, daß die Nordlichtstrahlen angenähert längs der magnetischen Kraftlinien gerichtet sind, in wenig befriedigender Weise erklären. Dagegen meint er, daß die typische Erscheinungsform des Nordlichts durch die Annahme erklärt werden kann, daß das Leuchten durch Kathodenstrahlen erzeugt werde, indem ja diese bekanntlich den magnetischen Kraftlinien folgen. Weiter meinte er, daß die Ablenkung der Kathodenstrahlen im magnetischen Felde der Erde die Nordlichtzone erklären könnte.

Paulsens Kathodenstrahlenhypothese ist jedoch insofern nur als eine Weiterentwicklung der früheren elektrischen Theorien zu betrachten, als auch er einen terrestrischen Ursprung der Kathodenstrahlen annimmt. Die Kathodenstrahlen sollten von elektrischen Entladungen in den höchsten Atmosphärenschichten herrühren, und das Zustandekommen der Entladungen schreibt er der Einwirkung der ultravioletten Sonnenstrahlen an der Atmosphäre zu.

Paulsens Theorie ist später von Villard (64) in einer etwas veränderten Form wieder aufgenommen worden. Villard findet bei der Birkelandschen Theorie gewisse Schwierigkeiten und stellt auf Grundlage einer Reihe von schönen Experimenten über die Ablenkung von Kathodenstrahlen in einem magnetischen Felde die Hypothese auf, das Nordlicht sei durch von Zirruswolken emittierte Kathodenstrahlen hervorgerufen. Die Hypothese von Villard ist von Störmer (51) einer eingehenden Diskussion unterzogen worden. Er findet sie aus mehreren Gründen kaum aufrecht haltbar. Dadurch, daß er die Ka-

thodenstrahlen aus Zirrusbändern ausgehen läßt, erzielt Villard den Vorteil vor Paulsen, daß die Strahlen in wohlbegrenzten Bündeln gebildet werden und so zu den scharf begrenzten Nordlichtformen Anlaß geben können. Es wird jedoch kaum möglich, Kathodenstrahlen mit einer solchen Durchdringlichkeit anzunehmen, daß sie sich von dem Zirrusniveau bis außerhalb der Atmosphäre bewegen können. Weiter gibt die Hypothese von Villard über die Entstehung und Unterhaltung der elektrischen Ströme keine Erklärung und ist so auch wesentlich unvollständig; schließlich ist die Hypothese mit den genauen Höhenmessungen nicht in Einklang zu bringen.

§ 15. Kosmische Strahlungstheorien.

Im Jahre 1896 wurde Birkeland (42) durch Versuche über die Ablenkung der Kathodenstrahlen in einem magnetischen Felde zu seiner bekannten Nordlichthypothese geleitet, nach welcher das Nordlicht von Kathodenstrahlen herrühre, die von der Sonne ausgingen.

Birkeland spricht sich in der genannten Arbeit wie folgt aus:

„Wir haben früher verschiedene Erscheinungen beschrieben, welche zeigen, daß die Kathodenstrahlen von einem Magnetpol in der gleichen Weise eingesogen werden wie das negative Licht, das bisher als von den Kathodenstrahlen qualitativ verschieden angenommen worden ist. Diese Beobachtung bietet für die Nordlichtforschung Interesse dar. Der dänische Meteorologe Paulsen hat kürzlich die Hypothese aufgestellt, das Nordlicht verdanke einer Phosphoreszenz der Luft, durch Kathodenstrahlen erzeugt, seinen Ursprung.

Die größte Schwierigkeit dieser Theorie besteht in der Erklärung, warum die Strahlen, so wie wir wissen, um die magnetischen Pole mit besonderer Stärke vorkommen und woher die Strahlungsquelle ihre Energie bekomme.

Nach dem Vorhergehenden muß man annehmen, daß die Strahlen vom Weltraume herkommen und gegen die magnetischen Pole der Erde eingesogen werden müssen und daß sie in irgendeiner Weise von der Sonne herrühren.

Auf diese Weise wird die tägliche Variation, welche das Nordlicht immer in arktischen Gegenden zeigt, und zugleich die bekannte Übereinstimmung zwischen dem Nordlicht und der elfjährigen Periode der Sonnenflecken ihre Erklärung finden."

Der Gedanke, daß die Sonne neben dem Licht auch elektrische Strahlen in den Weltraum aussende, ist schon früher, doch in mehr oder minder unbestimmter Form, mehrmals geäußert worden. Donati

meint, der Umstand, daß das starke Nordlicht am 4. Februar 1872 der Sonne folgte, leite mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, das Nordlicht rühre von elektrischen Strömen her, welche von der Sonne ausgingen.

Donatis Schluß muß in der Tat das größte Gewicht beigelegt werden; es ist sehr bemerkenswert, daß das Studium der Nordlichterscheinung Donati zu einer Annahme von solaren elektrischen Strömen veranlaßte, deren physikalische Natur damals unverständlich war. — H. Becquerel nimmt, um die Beziehung des Nordlichts zu den solaren Vorgängen zu erklären, an, daß die Sonne Ströme von elektrisch geladenem Wasserstoff aussende.

Noch bestimmter findet man den Gedanken von Goldstein in einer Arbeit über die Kathodenstrahlen vom Jahre 1879 formuliert (34). Goldstein beobachtet, wie sich die Kathodenstrahlen geradlinig von der Kathode aus fortpflanzen, unabhängig von der Lage der Anode, und findet in diesem Umstand eine Möglichkeit, daß die Kathodenstrahlen auch von der Sonne ausgestrahlt werden können, falls hier elektrische Entladungen stattfinden. Er leitet die Aufmerksamkeit darau hin, daß man durch die Annahme, daß von der Sonne Kathodenstrahlen ausgehen, möglicherweise die gefundene Verbindung zwischen den Sonnenflecken, den Nordlichtern und den Variationen der erdmagnetischen Elemente erklären könne. Diese später so erfolgreichen Ideen blieben lange Zeit fast völlig unbekannt. Erst Birkeland arbeitete auf Grundlage dieser Hypothese eine vollständige Theorie des Nordlichts aus. Die anregende Wirkung der Arbeiten von Birkeland ist so groß gewesen, daß wir sagen dürfen, die meisten bedeutenderen Nordlichtarbeiten in der später verflossenen Zeit können auf den inspirierenden Einfluß Birkelands zurückgeführt werden.

Im Jahre 1900 stellte Arrhenius eine kosmische Strahlungstheorie auf, die in mehreren Hinsichten von der Birkelandschen abweicht, besonders in bezug auf die Natur der Träger und die die Geschwindigkeit der Strahlen erzeugenden Kräfte (49). Arrhenius nimmt an, die Strahlen bestehen aus kosmischem Staub, welcher von der Sonne durch den Lichtdruck fortgetrieben wird. Schon Euler hatte geschlossen, daß das auffallende Licht einen Druck ausüben müsse und hatte sogar den Lichtdruck zur Erklärung des Nordlichts herangezogen (4). Seine Versuche, die Existenz eines solchen Druckes nachzuweisen, wurden jedoch von Mairan stark kritisiert (1, S. 308, 341, 367); bekanntlich gelang dies ja auch erst Maxwell und Lebedew.

Arrhenius stützt sich auf die Tatsache, daß für Partikeln von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes die abstoßende Kraft

des Sonnenlichts größer als die Anziehung der Sonne werden kann. Seine Theorie besitzt mit derjenigen von Mairan bedeutende Ähnlichkeit; der wesentlichste Unterschied liegt in der Annahme einer elektrischen Ladung des Staubes sowie einer starken Bewegung von der Sonne aus. Mit einer elektrischen Ladung versehen werden diese Staubpartikeln den Charakter elektrischer Strahlen erhalten und auf ähnliche Weise wie die Kathodenstrahlen von den magnetischen Feldern der Erde abgelenkt werden, nur die Größe der Ablenkung wird eine andere. Durch diese Annahme kann nun Arrhenius wie Birkeland die tägliche Variation des Nordlichts und sein Auftreten um die Pole qualitativ erklären sowie die Beziehung zu den Sonnenflecken verständlich machen. In rein formeller Hinsicht besitzt so Arrhenius' Hypothese auch mit der Birkelandschen Kathodenstrahlenhypothese viele Ähnlichkeitspunkte; die Frage wird nur, inwiefern solcher strahlende Staub imstande ist, auch die weiteren charakteristischen Eigenschaften des Nordlichts zu erklären.

In den letzten 14 Jahren hat auch C. Störmer dem Nordlicht seine wissenschaftliche Tätigkeit gewidmet. Er hat die kosmische Strahlungshypothese mathematisch verfolgt und ihm gebührt so das große Verdienst, eine exakte mathematische Grundlage für das Studium der Nordlichter geschaffen zu haben.

Die Ergebnisse der mathematischen Behandlung des Strahlungsproblems können, wie Störmer bemerkt hat, auf eine jede Art elektrischer Strahlen angewandt werden. Obgleich man lange Zeit, bis 1911, unter der Voraussetzung arbeitete, das Nordlicht sei von Kathodenstrahlen erzeugt, war jedoch keineswegs hierfür ein Beweis erbracht.

Im Jahre 1911 nahm L. Vegard die Frage nach der physikalischen Natur der kosmischen Strahlen in Angriff (67, 68). Er wurde zu der Ansicht geführt, daß eine Reihe von Verhältnissen in bezug auf Auftreten, Form und Struktur des Nordlichts mit Bestimmtheit darauf deutet, daß das Nordlicht nicht von Kathodenstrahlen erzeugt sein kann, sondern aus positiven Atomstrahlen (α-Strahlen).

Bei der mathematischen Theorie bedeutet die Annahme von α-Strahlen nur eine kleine Modifikation von der Kathodenstrahlenhypothese; allein in physikalischer Hinsicht sind die beiden Hypothesen durchaus verschieden. Die Entscheidung der Frage nach der physikalischen Natur der Nordlichtstrahlen wird so für die kosmische Physik von weittragender Bedeutung sein.

III. Kapitel.

Darstellung und Begründung der kosmischen Strahlungshypothese und -theorie des Nordlichts.

§ 16. Die ersten Arbeiten Birkelands.

Die Grundbetrachtungen, die für Birkeland bei der Aufstellung seiner Hypothese maßgebend waren, sind schon oben kurz erörtert. Von der Richtigkeit seines Grundgedankens fest überzeugt, schritt nun Birkeland zu Werke, seine Hypothese tiefer zu begründen und für das Nordlicht mit verwandten Erscheinungen eine vollständige und einheitliche Theorie zu schaffen.

Zunächst richtet er dann seine Aufmerksamkeit teils auf das Studium der Sonnenflecken, teils auf das derjenigen terrestrischen Erscheinungen, welche uns in den Stand setzen, die Existenz der kosmischen Strahlen zu erkennen. Endlich sucht er theoretisch den Charakter derjenigen Erscheinungen zu ermitteln, welche zum Vorschein kommen müssen, wenn elektrische Strahlen von der Sonne unter den Einfluß des erdmagnetischen Feldes gebracht und so von ihren geradlinigen Bahnen abgelenkt werden.

Seine erste größere Arbeit seit 1896 ist den Sonnenflecken gewidmet (43). Er stellt sich hier die Aufgabe, den Ursprung der Sonnenflecken zu erklären, indem er in dem schon früher mehrfach geäußerten Gedanken seinen Ausgangspunkt nimmt, die Sonnenflecken verdankten den störenden Wirkungen der Planeten auf die Sonne ihre Entstehung. Eine bedeutende Berechnungsarbeit ist in dem Werke niedergelegt; allein die Ergebnisse sind ziemlich kompliziert und es ist schwierig, daraus bestimmte Schlüsse zu ziehen. Von großem Interesse ist aber die hier durchgeführte genaue Präzisierung des behandelten Problems. Er denkt sich, daß die von der Sonne ausgehende Strahlung, welche zu Nordlichtern Anlaß gibt, begrenzte Strahlbündel bildet. Wenn die Strahlbündel in hinreichende Nähe der Erde gelangen, werden die Strahlen gegen die magnetischen Pole eingesogen und rufen bei ihrer Absorption in der Atmosphäre das Nordlichtleuchten hervor. Hierdurch wird es verständlich, warum das Nordlicht eine so kurzdauernde und vorübergehende Erscheinung ist (45 II, S. 517).

§ 17. Birkelands Nordlichtexpeditionen und deren Ergebnisse.

Schon 1897 unternahm Birkeland eine Reise nach Finmarken, teils um das Nordlicht zu studieren, teils um über die zweckmäßige

Planlegung solcher Expeditionen Erfahrungen zu gewinnen. Er beschloß, auf zwei höheren Gipfeln, Sukkertoppen (Haldde) und Talviktoppen nahe Kaafjord in Alten, Stationen zu errichten und beobachtete hier im Winter 1899—1900. Die Ergebnisse liegen in dem Werk „Expédition Norvégienne 1899—1900“ vor (44). Er beschäftigt sich hier vorzugsweise mit den magnetischen Stürmen, ihren Kraftfeldern und den letzteren möglicherweise zu Grund liegenden Stromsystemen.

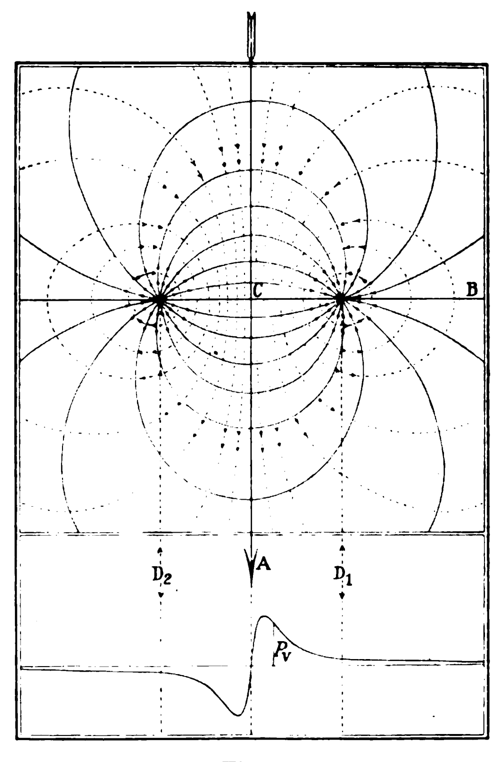


Fig. 3.

Für diejenigen Störungen, welche am stärksten um die Nordlichtzone auftreten, findet er dasselbe typische Feld, das in seinen wesentlichen Zügen schon von Wijkander erkannt worden war (21). Dieses Feld, das wir später näher diskutieren werden, ist in Fig. 3 dargestellt.

Bei der Erklärung des Feldes schließt er sich auch in der Hauptsache an Wijkander an, doch mit dem wesentlichen Unterschied, daß während Wijkander das Feld als durch gegen die Nordlichtzone stark

konzentrierte Flächenströme in der Erde erzeugt angenommen hatte, Birkeland übereinstimmend mit Schuster (38), Bezold (39) und Ad. Schmidt (41) annimmt, die Ströme seien über der Erdoberfläche zu suchen. Indem er die Höhe zu 200 km setzt, findet er, daß diejenigen Ströme, welche die von ihm betrachteten magnetischen Stürme aus den Jahren 1882—83 hervorriefen, Stromstärken von bis zu 500000 Amp. besaßen.

In Übereinstimmung mit Wijkander will nun auch Birkeland im Nordlicht eine von denjenigen Strömen erzeugte Sekundärerscheinung sehen, die die magnetischen Stürme hervorrufen. Er stützt sich bei dieser Annahme zum Teil auf eine Reihe von Experimenten. Er zeigt, daß das positive Glimmlicht in einer Entladungsröhre unter der Wirkung eines starken Magnetpoles sich in Bändern um diesen Pol ordnet. Diese Bänder besitzen eine Strahlenstruktur, die an die Nordlichtdraperien erinnert. Die Strahlenrichtung fällt mit den magnetischen Kraftlinien zusammen. Diese Querstrahlen schreibt er der Bildung von sekundären Kathodenstrahlen (Magnetokathodenstrahlen) zu, die während des Ganges des Stromes im Gase entstehen.

Birkeland hält nun freilich auch an seiner ursprünglichen Nordlichthypothese fest, indem er als primäre Ursache der erwähnten elektrischen Ströme kosmische Strahlen von der Sonne annimmt; allein die Verbindung zwischen diesen kosmischen Strahlungen wird noch nicht ganz klar. Übrigens betrachtet Birkeland selbst diese Ergebnisse als rein vorläufige, indem er erkannt hat, daß um über die Gesetze der magnetischen Stürme Auskünfte zu erzielen es notwendig wird, Beobachtungsmaterial mit gleichzeitigen Beobachtungen von der Nordlichtzone und weiter von einem möglichst großen Bereiche der Erde zu haben.

Birkeland bringt nun ein Unternehmen zustande, das mit Rücksicht auf Größe der Anlage und Bedeutung der erzielten Resultate in der Geschichte der Wissenschaft einen Platz ersten Ranges einnehmen wird.

Selbst errichtet er vier Stationen in der Nordlichtzone und eröffnet zugleich ein Zusammenwirken mit 23 Observatorien an niedrigeren Breiten. Die vier Stationen wählte er dabei in einer besonders glücklichen Weise mit den drei Stationen Dyrafjord (Island), Kaafjord (Norwegen) und Matotchkin Scharr (Novaya Semlja) in einigermaßen gleichmäßiger Reihenfolge in der Nordlichtzone. Die vierte Station Axelöen (Spitzbergen) hatte eine solche Lage, daß diese Station und Kaafjord jede auf ihrer Seite der Nordlichtzone gelegen war. Man sollte dann erwarten, daß eine beträchtliche Anzahl starker Stürme ihre Zentren

zwischen den beiden Stationen haben würden, und so sollte die Lage der Ströme im Raume fixiert werden können.

Diese Expedition wurde im Winter 1902—03 vorgenommen und die Ergebnisse, jedenfalls bezüglich der magnetischen Stürme, liegen jetzt in Birkelands großem Werke „The Norwegian Aurora Polaris Expedition 1902—03“ (45) bearbeitet vor.

Wir können hier auf die vielen Probleme, die zur Behandlung aufgenommen sind, und deren Ergebnisse nicht näher eingehen, sondern nur die wichtigsten Resultate betreffs der das Nordlicht begleitenden magnetischen Stürme erwähnen.

Um die verwickelten magnetischen Stürme studieren zu können, wird der Begriff eines Elementarsturms eingeführt (45 I, S. 61). Von solchen Elementarstürmen, welche einfache Erscheinungen mit typischen Eigenschaften sind, werden folgende behandelt:

1. Die äquatorialen Störungen. Diese sind dadurch charakterisiert, daß sie am Äquator gleich stark oder oft stärker als in den polaren Gegenden auftreten und sich dort wesentlich auf die horizontale Komponente des Erdmagnetismus beschränken, d. h. die perturbierende Kraft ist angenähert längs des magnetischen Meridians gerichtet. Wenn die Perturbationen eine Steigerung der Horizontalkomponente hervorrufen, werden sie positiv genannt; erzeugen sie eine Verminderung, heißen sie negativ. Die erstgenannten sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ganz plötzlich und gleichzeitig über der ganzen Erde eintreten.

2. Die zyklomediären Störungen. Dieser Elementarsturm hat ein zyklonenähnliches Feld und tritt am kräftigsten an mittleren Breiten auf. Sie sind jedoch sehr selten.

3. Die polaren Elementarstürme. Diese treten aufs stärkste um die Nordlichtzone auf und sind von schwächeren Störungen an niedrigeren Breiten begleitet. Es zeigt sich, daß die an den niedrigeren Breiten auftretenden Störungen mit den Verhältnissen um die Nordlichtzone in gesetzmäßiger Weise verbunden sind. Dies rührt daher, daß das ganze Störungssystem an der Erdoberfläche ein Kraftfeld mit einer sehr charakteristischen Kraftverteilung hervorruft, die in Fig. 3 in etwas idealisierter Gestalt wiedergegeben ist. Oben ist das Feld der horizontalen Komponente der störenden Kraft dargestellt. Die voll aufgezogenen Linien zeigen die magnetischen Kraftlinien des Störungsfeldes. Die punktierten Linien, welche ein Orthogonalsystem von Stromlinien bilden, geben die Richtung desjenigen Stromes an, der gerade über dem Orte die magnetischen Änderungen würde hervorrufen können. Das Charakteristische beim Felde ist die Existenz zweier Konvergenz-

punkte, ein jeder auf ihrer Seite der Störungsachse A gelegen. In diesen Punkten steht die perturbierende Kraft senkrecht zur Erdoberfläche. Unten in der Figur ist die Variation der Vertikalkomponente der perturbierenden Kraft P auf den beiden Seiten der Achse A dargestellt. Wir sehen, daß sie nahe dem Zentrum stark ist und bei wachsendem Abstand vom Zentrum schnell abnimmt, bis sie an mittleren Breiten oft fast unmerkbar wird.

Sowohl die horizontale wie auch die vertikale Komponente der perturbierenden Kraft sinkt also schnell mit der Entfernung vom Sturmzentrum C. Schon in England und Norddeutschland ist die perturbierende Kraft gewöhnlich nicht mehr als ein Zehntel bis ein Fünfzehntel derjenigen im Polarsturmzentrum.

Dieses jetzt beschriebene Feld ist nun fast ausnahmslos so orientiert, daß das Zentrum nahe der Nordlichtzone mit der Störungsachse A in der Längsrichtung der Zone fällt. Die Perturbation wird negativ genannt, falls die Achse westwärts zielt (die perturbierende Kraft im Zentrum also südwärts), und positiv im entgegengesetzten Falle.

Es gelang nun Birkeland und seinen Mitarbeitern, diese elementaren Typen von magnetischen Störungen als eine direkte Wirkung von Strahlen, die von der Sonne kommen, zu erklären. Ein besonderes Interesse bieten die polaren Stürme, die die stärksten und häufigsten sind, dar. Diese können erklärt werden als Wirkung eines Stromsystems, das aus einem bis 400—200 km gegen die Erdoberfläche herabdringenden vertikalen Zweig besteht, welcher in dieser Höhe parallel der Erdoberfläche abbiegt, um dann die Erde wieder als vertikalen Stromzweig zu verlassen (45 I, S. 303—315). Dieses System erklärt nicht nur die typische Form des Störungsfeldes, sondern auch in einfacher Weise eine Reihe anderer Eigentümlichkeiten bei den Störungen, so:

1. Das Verhältnis zwischen der Stärke der Störungen nahe dem Zentrum und auf niedrigeren Breiten;

2. das fast gänzliche Verschwinden der vertikalen Komponente auf niedrigeren Breiten;

3. daß das Feld in der Nähe der Nordlichtzone von örtlicher Natur und stark wechselnd ist, während es an niedrigeren Breiten mehr universell und nur langsamen Änderungen unterworfen ist;

4. daß das gesamte Feld translatorischen Bewegungen in der Richtung der Störungsachse unterworfen ist.

Nach dem eben Auseinandergesetzten darf man so sagen, daß das Studium der magnetischen Stürme den Beweis für die

Existenz elektrischer Ströme erbracht hat, die vom Weltraum kommend gegen die Nordlichtzone hereindringen.

Eine statistische Behandlung des Materials von den vier Polarstationen (45 II, S. 451—552) ergibt für die polaren Stürme eine ausgeprägte tägliche Variation, mit einem schwachen positiven Sturm 4^h—5^h p. m. und einem starken negativen 0^h—6^h a. m.[1]) und einer ruhigen Tageszeit fast ohne stärkere Störungen 7^h—11^h a. m. Aus dem Umstand, daß die Störungen im ganzen (45 II, S. 548) der täglichen Bewegung der Sonne folgen, kann geschlossen werden, daß diejenigen kosmischen Stromsysteme, die die polaren Stürme erzeugen, von der Sonne herrühren müssen. Bei einer gegebenen Stellung der Sonne bekommt man im allgemeinen zwei Niederschläge in der Nordlichtzone, einen schwächeren an der Abendseite und einen sehr kräftigen an der Morgenseite.

Wir sehen so, daß das Studium der magnetischen Stürme die kosmische Strahlungstheorie sehr gestärkt hat, indem uns die beobachteten Verhältnisse zur Annahme der Existenz elektrischer Ströme führen, die von der Sonne ausgehend, sich an der Erde als magnetische Störungen manifestieren. Und wegen des innigen Zusammenhanges zwischen Nordlichtern und magnetischen Stürmen wird zugleich ein kräftiger Beweisgrund für die Annahme geliefert, daß das Nordlicht durch elektrische Strahlen von der Sonne direkt verursacht wird.

Die direkte Verbindung zwischen der Sonne und den magnetischen Störungen ist auch durch eine Reihe interessanter Untersuchungen von E. W. Maunder nachgewiesen (84).

§ 18. Die Theorie des Nordlichts auf Grundlage der kosmischen Strahlungshypothese — Fragestellung.

Die Birkelandsche Nordlichthypothese ist so genau definiert, daß sie eine exakte mathematische Behandlung gestattet. Schon in seinen ersten Arbeiten ist Birkeland über dieses Verhältnis klar, und in der nächstfolgenden „Recherches sur les taches du Soleil“ (43) stellt er die folgenden Fragen auf, die eine exakte Behandlung der Strahlungshypothese zu beantworten haben wird:

1. Das Auftreten des Nordlichts in einer Zone um die magnetischen Pole.

2. Die Bildung von dünnen Bändern, die sich in Richtung O.—W. ausdehnen.

1) Nach magnetischer Ortszeit fallen die Maxima etwa 2 Stunden später.

3. Die Bewegung dieser Bänder in Richtung N.—S., senkrecht zur Längsrichtung.

4. Die ausgeprägte tägliche Variation des Nordlichts.

Alle diese Verhältnisse bezüglich der geographischen Verteilung, Form und Abhängigkeit des Auftretens von der täglichen Bewegung der Sonne, sollten von der Ablenkung bedingt sein, welche die Strahlen im erdmagnetischen Felde erleiden.

Birkeland ist indessen auf die mathematische Seite dieser Fragen nicht näher eingegangen, sondern hat dies C. Störmer überlassen. Selbst zieht er vor, die Bahnen der Strahlen um die Erde durch Experimente zu studieren. So sind bei der Grundlegung der kosmischen Strahlungstheorie mit großem Erfolg Experiment und Theorie Hand in Hand gegangen.

§ 19. Birkelands Terrellaversuche.

Im Prinzip sind diese schönen Versuche ganz einfach. Eine kleine Kugel, welche durch einen elektrischen Strom magnetisiert werden kann, wird in einem evakuierten Raume der Wirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt, die durch Entladung in demselben Raume erzeugt werden. Die Kugel besteht aus einer Metallhülse, worin eine um einen eisernen Kern gewickelte Stromspule angebracht ist. Die Kugel vertritt für den Fall die Erde, die Kathode die Sonne. Der Niederschlag der Strahlen auf die Kugel wird durch eine der Kugel überstrichene, phosphoreszierende Substanz sichtbar gemacht. Die Bahnen der Strahlen um die Kugel werden durch fest aufgestellte oder bewegliche phosphoreszierende Schirme studiert (45).

Obgleich so die Methode theoretisch sehr einfach erscheint, begegnen ihr jedoch zum Teil bedeutende experimentelle Schwierigkeiten. Um die Verhältnisse möglichst nahe der zu illustrierenden kosmischen Erscheinung zu bringen, muß der Entladungsraum möglichst groß gemacht werden, erstens um störende Einflüsse von den Wänden zu vermeiden und zweitens um die Terrella (Erde) und Kathode (Sonne) soweit voneinander entfernt wie möglich zu haben. Bei seinen späteren Versuchen benutzte Birkeland einen Entladungsraum mit einem Volumen von etwa 1000 l. Diese Versuche, die eine natürliche Fortsetzung der früheren bildeten, dauerten mit einzelnen Unterbrechungen bis 1913[1].

1) Die ersten Versuche dieser Art finden wir schon in der Publikation von seiner ersten Expedition, „Expédition norvégienne 1899—1900“, S. 41, beschrieben. Ein ausführlicher Bericht über seine späteren Versuche findet sich in seinem großen Werke „The Norwegian Aurora Polaris Expedition 1902—1903, Sect. I. II.“

Durch Anwendung einer Gleichstromdynamomaschine von der Spannung bis 20000 Volt konnte Birkeland zuletzt sehr wohldefinierte, homogene Strahlen erzeugen. Je nach der Stärke der Magnetisierung und Ablenkbarkeit der Strahlen kann auch eine Reihe von anderen interessanten Erscheinungen wahrgenommen werden, die für das Studium kosmischer Verhältnisse gewiß großes Interesse darbieten. So meint Birkeland in diesen Entladungen, wobei er zum Teil die Terrella selbst als Kathode benutzt hat, zu dem Ringe Saturns, dem Zodiakallicht und den Sonnenflecken experimentelle Analogien gefunden zu haben. Auf eine nähere Besprechung dieser weiteren Analogien muß hier verzichtet werden; wir müssen uns auf die Erörterung der Bedeutung der Experimente für das Nordlichtproblem beschränken.

Das erste und meist fundamentale Resultat ist der experimentelle Nachweis der Nordlichtzone. Es zeigt sich, daß bei passender Wahl des Magnetisierungsgrades der Terrella zur Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen die letzteren imstande sein werden, die Erde in Gürteln um die magnetischen Pole zu treffen. In einzelnen Fällen, wie z. B. in dem in Taf. V, Fig. 1 dargestellten, besteht der Niederschlagsbereich aus einer Reihe getrennter Flecken. In der Regel bekommt er aber ein zusammenhängendes Band oder eine Spirale, die sich von den magnetischen Polen aus um die Achse windet. Mitunter kann der Niederschlag angenähert Kreisform haben. Diese scharf begrenzten Niederschlagsfelder sollten den Nordlichtbogen entsprechen und so erklären, warum die Längsrichtung der Bogen angenähert in die magnetischen Parallelen fällt.

Taf. V, Fig. 2 zeigt die Terrella mit Schirmen und spiralförmigem Niederschlag.

Taf. VI, Fig. 1 gibt einen der großen Entladungsräume wieder, mit Anordnung der Kathode und Terrella. An der Terrella ist der spiralförmige Niederschlag sichtbar.

§ 20. Störmers mathematische Behandlung der Strahlungshypothese — Allgemeine Gleichungen.

Das erste und wichtigste mathematische Problem, welches die kosmische Strahlungstheorie stellt, wird die Untersuchung der Bahnkurven eines elektrisch geladenen Partikels, das sich unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes bewegt.

Die an dem Strahl wirkende ablenkende Kraft ist bekanntlich durch die Vektorgleichung

$$K = [VH]\,e \tag{1a}$$

gegeben, wobei V die Geschwindigkeit, H die magnetische Kraft und e die elektrische Ladung des Strahles in elektromagnetischem Maß bedeutet. Da K immer senkrecht zur Geschwindigkeit steht, ist die absolute Größe von V konstant, und wir haben

$$s = vt, \tag{2}$$

wo s die seit der Zeit $t = 0$ zurückgelegte Wegstrecke bezeichnet. In einem rechtwinkligen Rechtschraubensystem und mit s als unabhängige Veränderliche erhalten wir die folgenden Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2x}{ds^2} &= \frac{e}{mv}\left(\frac{dy}{ds}H_z - \frac{dz}{ds}H_y\right),\\ \frac{d^2y}{ds^2} &= \frac{e}{mv}\left(\frac{dz}{ds}H_x - \frac{dx}{ds}H_z\right),\\ \frac{d^2z}{ds^2} &= \frac{e}{mv}\left(\frac{dx}{ds}H_y - \frac{dy}{ds}H_x\right).\end{aligned}\right\} \tag{1b}$$

$\frac{e}{mv}$ ist der bekannte Ausdruck, welcher für die Ablenkbarkeit der Strahlen maßgebend ist; wenn sich die Strahlen in einem homogenen Felde mit Feldstärke senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien gleich H_0 bewegen, wird der beschriebene Kreis einen Radius ϱ_0 besitzen, welcher durch die Gleichung

$$H_0 \varrho_0 = \frac{mv}{e} \tag{3}$$

bestimmt ist.

Bei negativen Strahlen hat man $-e$ statt $+e$ zu setzen, und wenn man gleichzeitig zu einem linksschraubigen Koordinatensystem übergeht, bleiben die Gleichungen ungeändert.

Positive und negative Strahlen führen also zu derselben Form der Gleichungen. Können wir, was im vorliegenden Falle möglich ist, die Koordinatenachsen so wählen, daß man für die magnetischen Feldkräfte im Rechts- und Linkssystem dieselben Ausdrücke bekommt, so führen auch positive und negative Strahlen zu identischen Differentialgleichungen, nur sind im ersten Falle die Lösungen in einem Rechtssystem im letzten in einem Linkssystem zu deuten.

Das durch (1b) definierte System von simultanen Differentialgleichungen ist bestimmt, wenn das magnetische Feld, d. h. H, in jedem Punkt gegeben ist.

Im allgemeinen werden diese Gleichungen ziemlich schwer lösbar sein, nur für gewisse, besonders einfache magnetische Felder findet man einfache Lösungen.

So findet J. J. Thomson für ein homogenes Feld, daß der Strahl eine Schraubenlinie um eine Kraftlinie beschreiben wird (35, S. 135). Weiter behandelt er den Fall, daß das magnetische Feld von einem unendlichen geradlinigen Strom herrührt (36, S. 108).

Mit Ausgangspunkt in Birkelands Versuch (42) über das „Einsaugen" von Kathodenstrahlen gegen einen magnetischen Pol hat Poincaré die Strahlenbahnen für den Fall gefunden, daß das Feld von einem einzelnen Magnetpol herrührt. Er findet, daß die Strahlenbahnen geodätische Linien auf einer Umdrehungskegel mit dem Scheitelpunkt im Magnetpol bilden (48).

Das von der kosmischen Strahlungshypothese gestellte Problem wird nun, die Bahnen elektrischer Strahlen zu finden, die sich unter dem Einfluß des erdmagnetischen Feldes bewegen.

Schon Arrhenius (49) hat auf Grundlage der schon erwähnten Speziallösungen des Problems gewisse Haupteigenschaften der Bahnkurven erkannt.

Durch eine einfache Überlegung schließt er, daß die Strahlen in den äquatorialen Gegenden die Erde nicht erreichen können. Auch nicht bei den Polen können die Strahlen einfallen, indem wegen der Stellung der Sonne keine Strahlen in dieser Richtung hereindringen. So schließt er, daß die Strahlen nur in den Polarlichtzonen herabdringen können.

Störmer behandelt in seinen ersten Arbeiten das Problem unter den folgenden vereinfachenden Voraussetzungen:

1. Die Erde wird als ein Elementarmagnet betrachtet. Die Achse dieses Magnets schneidet die Erdoberfläche in zwei diametral gegenüberliegenden Punkten, die in der Tat annähernd mit den Nordlichtpolen zusammenfallen. Auf der nördlichen Halbkugel ist nach Carlheim-Gyllenskjöld (29) der Achsenpunkt durch die Koordinaten

$$\beta = 78^0\,54',$$
$$\lambda = 59^0{,}056 + 0.117805\,T \text{ W. Gr.}$$

bestimmt, wobei T die Anzahl der seit 1800 verflossenen tropischen Jahre bedeutet. Für das Jahr 1900 bekommt man $\lambda = 70^0{,}84$.

2. Die Geschwindigkeit und Energie der Strahlen sind so groß, daß die Bewegung der Sonne und Erde wie auch die Wirkung der Gravitation außer Betracht gesetzt werden können.

Wählen wir das Zentrum des Magnets als Anfangspunkt und die positive Z'-Achse durch dessen Südpol, so wird das magnetische Potential

$$-\frac{Mz}{r^3}$$

und

$$H_x = -M\frac{3xz}{r^5}, \quad H_y = -M\frac{3yz}{r^5}, \quad H_z = -M\frac{3z^2 - r^2}{r^5},$$

wobei M das magnetische Moment bezeichnet. Für die Erde ist

$$M = 8{,}52 \cdot 10^{25}.$$

Werden die Ausdrücke der Kraftkomponenten in (1 b) eingesetzt und setzt man noch

$$\sqrt{\frac{M}{H_0 \varrho_0}} = c,$$

so nehmen die Gleichungen folgende Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2x}{ds^2} &= \frac{c^2}{r^5}\left[3yz\frac{dz}{ds} - (3z^2 - r^2)\frac{dy}{ds}\right], \\ \frac{d^2y}{ds^2} &= \frac{c^2}{r^5}\left[(3z^2 - r^2)\frac{dx}{ds} - 3xz\frac{dz}{ds}\right], \\ \frac{d^2z}{ds^2} &= \frac{c^2}{r^5}\left[3xz\frac{dy}{ds} - 3yz\frac{dx}{ds}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (1\,c)$$

Wir sehen, daß alles, was von der Stärke des Feldes und der Ablenkbarkeit der Strahlen abhängt, in die Größe c eingeht, welche die Dimension einer Länge hat. Für die theoretische Behandlung kann man c als Längeneinheit wählen, also $c = 1$ setzen, ohne dadurch die Allgemeinheit der Lösung zu beschränken (51, S. 19).

Störmer führt nun Zylinderkoordinaten ein und setzt

$$x = R\cos\varphi, \quad y = R\sin\varphi, \quad z = z,$$

wodurch die Gleichungen die Form annehmen können:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2R}{ds^2} &= R\left(\frac{d\varphi}{ds}\right)^2 + \frac{r^2 - 3z^2}{r^5}R\frac{d\varphi}{ds}, \\ \frac{d^2z}{ds^2} &= \frac{3z}{r^5}R^2\frac{d\varphi}{ds}, \\ \frac{d}{ds}\left(R^2\frac{d\varphi}{ds}\right) &= \frac{d}{dz}\left(\frac{R^2}{r^3}\right)\frac{dz}{ds} + \frac{d}{dR}\left(\frac{R^2}{r^3}\right)\frac{dR}{ds}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Nennen wir den Winkel zwischen r und der Äquatorialebene ψ, wird

$$R = r\cos\psi.$$

Der Ausdruck rechts in der letzten der Gleichungen (4) ist ein exaktes Differential, welches integriert die Gleichung

$$R^2\frac{d\varphi}{ds} = 2\gamma + \frac{R^2}{r^3} \qquad (5)$$

gibt, worin γ eine Integrationskonstante ist, welche in der Nordlichttheorie eine bedeutende Rolle spielt.

Durch (5) ist $\frac{d\varphi}{ds}$ als Funktion der Koordinaten gegeben. Substituiert man diesen Ausdruck in (4) und wird weiter

$$Q = 1 - \left[\frac{2\gamma}{R} + \frac{R}{(R^2 + z^2)^{3/2}}\right]^2 \tag{6a}$$

gesetzt, nimmt das Gleichungssystem folgende Form an:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2R}{ds^2} &= \frac{1}{2}\frac{\partial Q}{\partial R}, \\ \frac{d^2z}{ds^2} &= \frac{1}{2}\frac{\partial Q}{\partial z}, \\ \frac{d\varphi}{ds} &= \frac{2\gamma}{R^2} + \frac{1}{r^3}. \end{aligned}\right\} \tag{6b}$$

Die Funktion Q tritt hierbei als eine Art von Kräftefunktion im Meridianplan (R, z) auf und hat bei den Bahnbestimmungen von Störmer gute Dienste geleistet.

§ 21. Die Bedingung dafür, daß die Strahlen zur Erde gelangen.

Störmer kommt zu allgemeinen Resultaten bezüglich der die Erde möglicherweise treffenden Strahlenbahnen durch Betrachtung der Gleichung (5), indem er eine geometrische Deutung von $\frac{d\varphi}{ds}$ einführt. Bezeichnet man nämlich mit θ denjenigen Winkel, welchen die Tangente der Bahn mit dem Meridianplan durch den Punkt bildet, so ist

$$\sin\theta = R\frac{d\varphi}{ds},$$

und durch Substitution in (5)

$$\sin\theta = \frac{2\gamma}{R} + \frac{R}{r^3}. \tag{7}$$

Die Grenzwerte $+1$ und -1 von $\sin\theta$ bestimmen für jeden γ-Wert zwei Kurven. Diese Kurven begrenzen in der (R, z)-Ebene eine Fläche, innerhalb welcher die Bedingung

$$-1 < \frac{2\gamma}{R} + \frac{R}{r^3} < +1 \tag{8}$$

erfüllt ist.

Drei solche Flächen sind in Fig. 4 gegeben (weiß gedruckt). Dreht man diese Flächen um die z-Achse herum, bekommt man Räume, die die sämtlichen möglichen Bahnen mit gegebenen γ-Werten einschließen.

Aus Gleichung (7) läßt sich dann folgendes schließen:

1. Keine derjenigen Bahnen, für welche γ einen positiven Wert

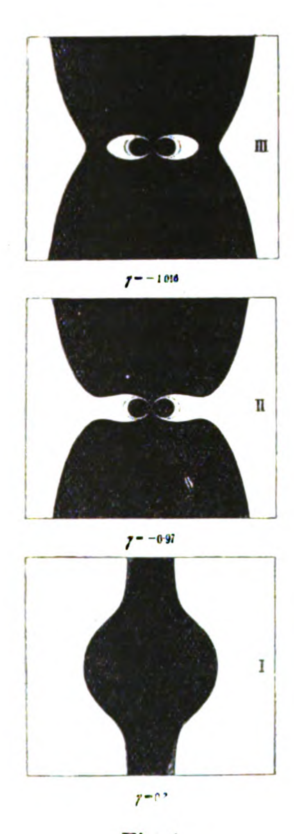


Fig. 4.

hat, können durch den Anfangspunkt gehen. Denn beide Glieder der rechten Seite von (7) sind positiv und nähern sich ∞, wenn R und r sich 0 nähern (Fig. 4_{I}).

2. Negative Werte von γ geben Bahnen durch den Anfangspunkt. Setzt man in (7) $z = \varepsilon$ (eine beliebig kleine Größe), wird R von der Größenordnung $\varepsilon^{3/2}$. Die Bahnen, welche durch den Anfangspunkt gehen,

haben also die z-Achse als eine Art von Tangenten im Anfangspunkt. Hieraus schließt man:

Jedem Wert von γ entspricht theoretisch nur ein einziger Bahntypus durch den Anfangspunkt[1]. Ist für einen gegebenen γ-Wert eine Bahnkurve durch Origo bestimmt, so bekommt man sämtliche im Raume vorhandene Bahnen, die deren betreffenden γ-Wert gehören durch Rotation um die Z-Achse und Spiegelung in der Äquatorialebene. Weiter zeigt es sich, **daß die Bahnen durch den Anfangspunkt eine lange Strecke annähernd den magnetischen Kraftlinien folgen.**

3. Für Werte von γ im Intervalle $-\infty < \gamma < -1$ liegen die Bahnen in zwei getrennten Räumen, einem inneren Raum, welcher die durch den Anfangspunkt gehenden Bahnen enthält, und einem äußeren, worin die Bahnen ins Unendliche fortlaufen (Fig. 4_{III}). Wenn daher die Sonne sich außerhalb des inneren Raumes befindet, können keine Bahnen von der Sonne die Erde erreichen. Die Bedingung dafür, daß die Sonne sich außerhalb dieses inneren Bereiches befinden soll, ist die, daß der Abstand zur Sonne r_s in unserem Maßsystem größer als die Einheit sein soll, oder in gewöhnlichen Einheiten

$$r_s > c$$

oder

$$H_0 \varrho_0 > 0{,}38,$$

eine Bedingung, welche für alle in Betracht kommenden Strahlen erfüllt sein wird.

4. In dem Intervalle

$$-1 < \gamma < 0$$

liegen alle vorkommenden Bahnen innerhalb eines einzigen zusammenhängenden Bereiches, welcher sich vom Anfangspunkt bis ins Unendliche erstreckt (Fig. 4_{II}). Wir gelangen demnach zum folgenden Satz:

Die notwendige Bedingung dafür, daß die Strahlen vom Unendlichen (oder von der Sonne) bis zum Anfangspunkt (Erde) oder umgekehrt gehen können, ist, daß

$$-1 < \gamma < 0$$

oder, wenn $\gamma = -\gamma'$ gesetzt wird,

$$1 > \gamma' > 0$$

oder, wenn wir die endlichen Dimensionen der Erde berücksichtigen,

$$-1 < \gamma < \left(\frac{r_E}{2}\right)^3,$$

1) Ein zwingender Beweis dieses Satzes ist noch nicht geliefert worden.

wo r_E den Abstand zwischen dem Zentrum der Erde und dem unteren Rand des Nordlichts in c-Einheiten gemessen bezeichnet; sie ist in der Tat eine sehr kleine Größe.

IV. Kapitel.

Die Eigenschaften des Nordlichts im Lichte der kosmischen Strahlungstheorie.

§ 22. Die Nordlichtzone.

Um die Art und Weise zu untersuchen, in welcher die Strahlen die Erdoberfläche treffen, denken wir uns um den Anfangspunkt eine Kugel mit dem Radius $r_E = \frac{A}{c}$, wo A den Erdradius in Zentimetern bedeutet, oder genauer, den Abstand vom Zentrum der Erde zum unteren Rande des Nordlichts.

Jeder derjenigen Räume, die Werten von γ im Intervalle (8) entsprechen, wird die Erdoberfläche in einer dünnen Zone schneiden, die von Parallelkreisen um die magnetische Achse begrenzt ist.

Bildet der Radiusvektor den Winkel α mit der magnetischen Achse, bekommt man:

$$R = r \sin \alpha,$$

welcher Wert in (7) eingesetzt, die folgende Gleichung gibt:

$$-2\gamma' + \frac{\sin^2 \alpha}{r} = r \sin \alpha \sin \theta .$$

Die äußere Begrenzung des Raumes ist durch $\sin \theta = +1$ bestimmt. Einen mittleren Abstand, welcher den Bahnen durch den Anfangspunkt entspricht, bekommt man durch Einsetzen von $\sin \theta = 0$, und für die magnetische Poldistanz des Niederschlags findet man:

$$\sin \alpha_z = \sqrt{2 \gamma' r_E} = \sqrt{2 \gamma' \frac{A}{c}} . \tag{9}$$

Da γ' zwischen 0 und 1 liegen muß, sollten also die Strahlen die Erde nur in zwei Zonen treffen können, welche sich von dem magnetischen Achsenpunkt bis zu einem Parallelkreis erstrecken, dessen Winkelabstand α_m durch die Gleichung

$$\sin \alpha_m = \sqrt{\frac{2A}{c}} \tag{10}$$

gegeben ist.

Da die magnetische Poldistanz der Sonne nie unter eine gewisse Grenze herabsinkt, werden keine Strahlen in der nächsten Umgebung der Pole die Erde treffen. Wir sehen so, daß in Übereinstimmung mit Birkelands Terrellaversuchen die Existenz der Polarlichtzonen eine notwendige Folge der kosmischen Strahlungshypothese ist.

Da alles um die magnetische Äquatorebene symmetrisch ist, werden wir um die beiden Pole Niederschlagsgürtel erhalten, und dies erklärt, daß das Polarlicht und die magnetischen Störungen gleichzeitig an den beiden Polen auftreten und daß das Maximum des Polarlichts an den beiden Polen zu derselben Tageszeit auftritt.

Störmer berechnet α_m für die bekannten Typen von elektrischen Strahlen und findet:

Tabelle V.

Strahlenart	$H_0 \varrho_0$	c	α_m
Kathodenstrahlen	108	$89 \cdot 10^5$ km	2°,3
	540	40 „ „	3,4
β-Strahlen . . .	1800	22 „ „	4,6
	4500	14 „ „	5,8
α-Strahlen . . .	291000	1,7 „ „	16,6
	398000	1,46 „ „	18,1

§ 23. Strahlen durch den Anfangspunkt.

Störmer hat die vollständige Integration des Systems (6b) nicht durchgeführt, sondern hat, um die Bahn zu bestimmen, numerische Integration benutzt. Ursprünglich ist er hierbei einem dem von G. H. Darwin angegebenen ähnlichen Verfahren gefolgt (63), indem er doch in den späteren Arbeiten die Methode vereinfacht und sich in großer Ausdehnung graphischer Methoden bedient hat[1]).

Störmer hat eine sehr große Anzahl von Bahnen berechnet und studiert. Was uns in dieser Verbindung am meisten interessiert, sind diejenigen Bahnen, welche die Erde erreichen. Wie erwähnt, entspricht einem gewissen Wert γ nur ein Bahntypus durch den Anfangspunkt. Nun brauchen aber nicht die Strahlen, um in die Atmosphäre hineinzudringen, genau dieser Bahn zu folgen, nur müssen sie in der Nähe gehen.

1) Bezüglich des Verfahrens muß auf Störmers Originalarbeiten hingewiesen werden, besonders 51, 53, 61.

Taf. VI, Fig. 2 gibt eine Abbildung eines der Störmerschen Modelle und zeigt den Verlauf der berechneten Bahnen. Für jede Bahn ist der entsprechende Wert von γ angegeben. Wir sehen, daß erst, wenn der numerische Wert von γ eine gewisse Größe überschreitet, die Bahn von der Sonne kommen kann. Das Modell ist in der Weise konstruiert worden, daß die Sonne für sämtliche Bahnen in demselben Meridianplan durch die magnetische Achse der Erde sich befindend gedacht ist.

Um den Verlauf der Bahnen charakterisieren zu können, führt man zweckmäßig zwei Winkel ein:

1. Den Winkel Ψ_γ, welcher die Richtung zur Sonne mit dem magnetischen Äquatorplan bildet ($\measuredangle\, SES'$, Fig. 5).

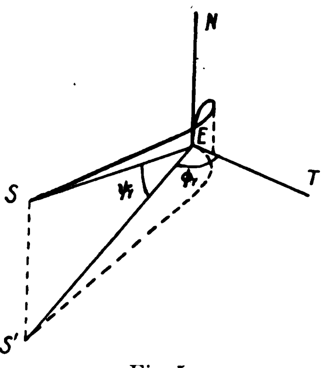


Fig. 5.

2. Den Winkel Φ_γ (TES', Fig. 5), welcher einen durch die z-Achse gehenden, die Bahn im Anfangspunkt tangierenden Meridianplan mit dem Meridianplan durch die Sonne bildet.

Sowohl Ψ_γ als Φ_γ sind eindeutige Funktionen von γ, die in dem Intervalle

$$0 < \gamma' < 0{,}93,$$

wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist, einen ganz einfachen Verlauf haben.

Tabelle VI.

γ	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8
Φ_γ	52°,6	35°,6	21°,5	— 3°,4	— 20°,1	— 14°,9
Ψ_γ	21°,2	27°,1	31°,4	45°,4	79°,1	111°,1

γ	0,85	0,9	0,92	0,926	0,9285	0,93
Φ_γ	— 3°,2	15°,2	8°,8	— 2°,5	— 15°,5	— 13°,2
Ψ_γ	133°,7	175°,5	202°,2	231°,1	273°,3	306°,0

Wir können auch Ψ_γ als Funktion von Φ_γ betrachten. Diese Funktion ist in Fig. 6 abgebildet. Die ganz ausgezogene Linie entspricht negativen Strahlen an der nördlichen Halbkugel, die punktierte positiven Strahlen.

Im Grenzintervalle

$$0{,}93 < \gamma' < 1$$

werden die Verhältnisse sehr kompliziert und sind nicht genau untersucht worden. Doch ist hier Ψ_γ schnell oszillierend und Φ_γ wird sehr große Werte annehmen können, dem Umstand entsprechend, daß der Strahl, ehe er die Erde trifft, mehrmals die magnetische Achse umkreist.

Indem wir uns daran erinnern, daß $\Phi_\gamma = 180^0$ einem Auftreten des Nordlichts um magnetische Mitternacht entspricht, sehen wir, daß die kosmische Strahlungshypothese das Auftreten des Nordlichts an der Nachtseite der Erde vollauf erklärt, trotzdem es durch Strahlung von der Sonne erzeugt ist.

§ 24. Die typischen Formen des Nordlichts, Vergleich zwischen Experiment und Theorie.

Wir haben schon gesehen, wie die kosmische Strahlungshypothese den Umstand erklärt, daß die Nordlichtstrahlen angenähert in der Richtung der magnetischen Kraftlinien herabkommen. Es fragt sich jetzt, ob man die verschiedenen typischen Formen des Polarlichts durch die kosmische Strahlungshypothese erklären kann.

Birkeland hat Niederschläge bald in der Form von begrenzten Flecken (Taf. V, Fig. 1a), bald in der Form eines spiralförmigen Bandes bekommen. Die ersteren mochten den pulsierenden Nordlichtflächen und isolierten Strahlen entsprechen, das letztere ist dem Nordlichtbogen ähnlich.

Was liefert uns in dieser Hinsicht die mathematische Theorie?

Der in einem bestimmten Augenblick beobachtete Niederschlag muß einer bestimmten Lage der Sonne, d. h. einem bestimmten Wert von Ψ_γ entsprechen. Dem letzteren entsprechen wieder, wie aus Fig. 6 ersichtlich, im allgemeinen mehrere, aber stets doch nur eine endliche Anzahl Werte von Φ_γ. In dieser Weise bekommt man aber nur begrenzte Niederschläge, die denjenigen von Birkeland beobachteten getrennten Lichtflecken entsprechen. Die gute Übereinstimmung in dieser Hinsicht zwischen Theorie und Experiment ist aus Fig. 1a und Fig. 1b der Taf. V ersichtlich. Fig. 1a zeigt die Niederschläge auf der Terrella, Fig. 1b die berechneten Kurven.

Auch das Vorhandensein eines spiralförmigen Bandes läßt sich gewissermaßen mathematisch begründen. Wenn nämlich γ' von 0 bis 0,93 wächst, nimmt nach Gl. 9 die magnetische Poldistanz von 0 bis $\sqrt{\frac{2 \cdot 0{,}93\, A}{c}}$ und Φ_γ nach Tab. VI von 0^0 bis 306^0 zu. Doch stehen wir hier einer Schwierigkeit gegenüber. Die zur Erklärung der Spirale erforderlichen Strahlenbahnen entsprechen verschiedenen Lagen der Sonne. Man könnte auch sagen, daß die ganze Spirale würde gebildet werden, wenn die

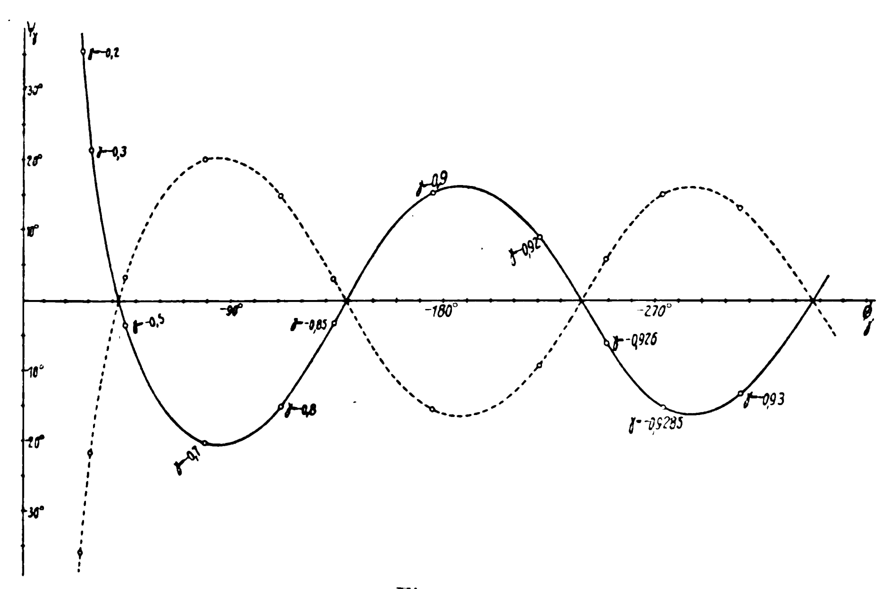


Fig. 6.

Strahlungsquelle die Form eines unendlich langen Zylinders senkrecht zur magnetischen Äquatorialebene hätte.

Diese scheinbare Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist dadurch zu erklären, daß dem Experiment nicht dieselben experimentellen Bedingungen zugrunde liegen, welche die mathematische Theorie voraussetzt.

§ 25. Die Theorie der Draperiebildung.

Die Bildung von ganz dünnen scharf begrenzten Draperien ist eine typische Eigenschaft des Nordlichts, die eine vollständige Theorie erklären muß.

Nun haben wir indessen gesehen, daß Strahlen von einer punktförmigen Lichtquelle nur getrennte Lichtflecke geben können. Wie läßt sich dann die Draperiebildung erklären?

Störmer und Birkeland vertreten in dieser Hinsicht etwas verschiedene Ansichten.

Störmer (51, S. 112) nimmt an, daß die Bildung der Draperien dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die Strahlungsquelle nicht punktförmig ist, sondern von der Erde aus gesehen eine gewisse anguläre Ausdehnung besitzt.

Es läßt sich leicht zeigen, daß eine kreisförmige strahlende Fläche an der Sonne zu einem Niederschlag Anlaß gibt, welcher ein schmales, in der Richtung der Nordlichtzone verlaufendes Band bildet.

Betrachten wir zunächst an der Strahlungsfläche ein lineares Element parallel der magnetischen Äquatorialebene. Der Winkel, unter welchem von der Erde aus das Element erblickt wird, sei $\Delta\varphi$. Wir erhalten dann den Niederschlag in der Erdatmosphäre, wenn wir uns einen vom Endpunkt des Elements ausgehenden und zur Erde gelangenden Strahl um die magnetische Achse um den Winkel $\Delta\varphi$ gedreht denken. Der Niederschlagspunkt beschreibt dann einen Kreisbogen um den Pol von der Länge $\Delta l_p = A \sin\alpha\, \Delta\varphi$. Einem Element senkrecht zum magnetischen Äquatorplan entspricht ein Niederschlag, welcher einen Teil der erwähnten Spirale ausmacht und welcher bei den in Betracht kommenden γ-Werten nur einen sehr kleinen Winkel ε mit dem magnetischen Parallelkreis bildet. Der Winkel ε ist durch den Ausdruck gegeben:

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \varepsilon \text{ (annähernd)} = \frac{A\, d\alpha}{A \sin\alpha\, d\Phi_\gamma} = \frac{1}{\sin\alpha}\frac{d\alpha}{d\gamma}\frac{d\gamma}{d\Phi_\gamma}.$$

Die Länge des dem senkrechten Element entsprechenden Niederschlags Δl_s ist

$$\Delta l_s = A \sin\alpha\, \Delta\Phi_\gamma = A \sin\alpha \frac{d\Phi_\gamma}{d\Psi_\gamma}\Delta\Psi_\gamma.$$

Die totale Länge des Niederschlags Δl wird:

$$\Delta l = \Delta l_p + \Delta l_s = A \sin\alpha\left(1 + \frac{d\Phi_\gamma}{d\Psi_\gamma}\right)\Delta\varphi, \tag{11}$$

indem bei einem zirkularen Element $\Delta\Psi_\gamma = \Delta\varphi$ gesetzt werden kann.

Die Breite des Niederschlags wird

$$\Delta b = \Delta l_p\, \varepsilon = A \frac{d\alpha}{d\gamma}\frac{d\gamma}{d\Phi_\gamma}\Delta\varphi. \tag{12}$$

Durch die beiden Gleichungen (11) und (12) sind die Dimensionen

des Niederschlags bestimmt. Da $\frac{d\Phi_\gamma}{d\Psi_\gamma}$ sehr groß sein mag und $\frac{d\alpha}{d\gamma}\frac{d\gamma}{d\Phi_\gamma}$ eine sehr kleine Größe ist, sieht man ein, daß ein zirkuläres Element auf der Sonne in einem langen schmalen Band auf der Erde abgebildet wird. Die Länge sollte am größten sein, wenn Ψ_γ ein Maximum oder Minimum hat.

Störmer hat die Länge und Breite des Niederschlags in der Nähe eines Minimumpunktes berechnet, welcher folgenden Werten der maßgebenden Größen entspricht:

$$\gamma = - \quad 0{,}9289,$$
$$\Psi_\gamma = - \quad 15^0{,}49,$$
$$\Phi_\gamma = - \quad 281^0{,}97.$$

Als Ergebnis findet er beispielsweise für eine Strahlungsquelle mit angulärem Radius von $3'$ eine Länge des Niederschlags von 275 km und eine Breite von nur 72 m.

Hier tritt jedoch wieder die Schwierigkeit auf, daß solche langgestreckte Formen nur bei ganz bestimmten Lagen der Sonne relativ zur magnetischen Äquatorialebene vorkommen sollten, wenigstens solange wir uns an das Intervall $0 < \gamma' < 0{,}93$ halten. Tatsächlich können aber diese Formen zu einer jeden Tages- und Jahreszeit beobachtet werden.

Günstiger mag sich vielleicht das Sachverhältnis stellen, wenn wir diejenigen Bahnen betrachten, welche dem Intervalle

$$0{,}93 < \gamma' < 1$$

entsprechen. Der Verlauf dieser Bahnen ist äußerst verwickelt, indem sich die Strahlen mehrmals um die magnetische Achse winden können, ehe sie die Erde treffen. Wir dürfen hier sehr große Variationen von Φ_γ bei kleinen Variationen von Ψ_γ erwarten, und da weiter hier ε eine sehr kleine Größe ist, wird in diesem Falle die Ausdehnung an Breite im Verhältnis zur Längsausdehnung fast verschwindend werden können.

Wie große Länge die Draperien in dieser Weise erhalten können, darüber vermögen wir noch kein Urteil auszusprechen; jedenfalls dürfen wir aber so viel sagen, daß die Bildung dünner Draperien eine notwendige Folge der kosmischen Strahlungshypothese ist, insofern die Strahlungsquelle eine ausgedehnte Fläche bildet.

Auch Birkeland nimmt an, daß die Draperien von denjenigen Strahlen gebildet werden, welche ein- oder mehrmals die magnetische Achse umkreisen. Er erwähnt aber auch eine andere Möglichkeit für die Bildung der Draperieformen, die er auf seine Terrellaversuche basiert (45 II, S. 605 u. 47).

Seine Erklärung ist kurz die folgende: Wenn ein Strahlenbündel, welches $n$mal um die magnetische Achse gelaufen ist, die Erde in einem Punkte a_0 trifft, wird ein zweites naheliegendes Bündel vorhanden sein, welches $n+1$mal herumläuft und die Erde in einem naheliegenden Punkte a_1 trifft, ein drittes umkreist die Achse $n+2$mal und trifft in a_2 usw. Diese Strahlenniederschläge $a_0, a_1, \ldots, a_m$ sollten sich dann zu einer Draperie zusammenaddieren.

Derartig gebildete Niederschläge kommen, wie die Experimente zeigen, unter gewissen Umständen vor und sie werden wohl für die Erklärung einiger der mannigfaltigen Formen des Nordlichts in Betracht kommen müssen. Es ist doch noch keineswegs gegeben, daß die Draperien in eigentlichem Sinne in dieser Weise gebildet werden; denn wenn wir die mögliche störende Wirkung der auftretenden kosmischen Stromsysteme in Betracht mitnehmen, ist es kaum annehmbar, daß die Niederschläge $a_0, a_1, \ldots, a_m$ ein kontinuierliches dünnes Band bilden können.

Für die Bildung verhältnismäßig kurzer Draperien ist wohl die Störmersche Erklärung die einfachere; doch muß die Entscheidung der Frage der weiteren Forschung überlassen werden.

§ 26. Die Bildung des Bogens.

Viel schwieriger erklärbar als die Draperien scheint die Bogenform zu sein, welche sich über große Bereiche des Nordlichtgürtels erstrecken kann.

Die Bahnen im Intervalle $0 < \gamma' < 0{,}93$ werden gewöhnlich nur ganz kurze Niederschläge geben. Auch darf man wohl nicht ohne weiteres den Bogen mit der Birkelandschen Spirale auf der Terrella identifizieren; denn höchstens findet man im Nordlichtbogen nur den äußeren Teil wieder, indem der Bogen sich überall in bedeutender Entfernung vom Polarlichtpol hält, und außerdem ist es ja sehr schwer übersehbar, inwiefern die experimentellen Bedingungen denjenigen des kosmischen Systems entsprechen.

Jedenfalls müssen wir auch bei dieser Form annehmen, daß die Bahnen Werten von γ' in der Nähe der Einheit entsprechen. Vielleicht kann hier die Birkelandsche Draperiehypothese in Betracht kommen. Sehr oft findet man (Taf. II, 3, 4), daß die Bogen geteilt sind, und wie Vegard erwähnt hat (71, S. 93), wird hier eine natürliche Annahme die, daß die verschiedenen Schichten Strahlenbündeln entsprechen, die ganz verschiedenen Wegen von der Sonne nach der Erde gefolgt sind.

Als eine weitere Möglichkeit, die für die Bildung des Bogens in Betracht kommen muß, werde ich noch die folgende nennen:

Wie die magnetischen Störungen zeigen, werden in der Nähe der Erde oft ganz starke Stromsysteme gebildet, welche die Strahlen aus ihren ursprünglichen Bahnen ausschleudern können. Diese Störungen müssen gewissermaßen dieselbe Wirkung haben, als ob in der Nähe der Erde neue Strahlungsquellen unregelmäßig zerstreut entstünden. Solche Strahlungsquellen müssen ja aber in einer größeren Anzahl vorhanden einen diffusen Niederschlag geben, welcher sich über den ganzen Polarlichtgürtel erstrecken mag.

§ 27. **Bewegungen.**

Man sieht leicht ein, daß die kosmische Strahlungshypothese den Charakter der starken Schwankungen in Lage und Stärke des Nordlichts erklären kann. Schon früher sahen wir, daß eine kleine Änderung der Lage der Strahlungsquelle relativ zur magnetischen Achse, besonders bei Strahlen in der Nähe von $\gamma' = 1$, in der Lage des Niederschlags große Änderungen hervorrufen kann. Solche Lageänderungen sind immer vorhanden und können teils durch Veränderungen an der Sonne, teils durch die tägliche Bewegung der Erde bewirkt werden (51, S. 105).

Wenn diese Erklärung der Beweglichkeit richtig ist, sollten wir erwarten, daß diejenigen Formen, welche die kleinste Dicke im Verhältnis zur Längsausdehnung haben, die beweglichsten sein würden. Dies stimmt nun auch mit der Erfahrung, indem die Draperien die größte Beweglichkeit zeigen. Doch müssen wir hierbei beachten, daß das Draperiespiel gern zur Zeit der größten Entfaltung der Nordlichter und der magnetischen Stürme eintritt, so daß die starken Bewegungen zum Teil durch die Wirkung der kosmischen Stromsysteme verursacht werden. In dieser Weise erklärt sich der von Weyprecht beobachtete Zusammenhang zwischen magnetischen Stürmen und stark beweglichen Nordlichtern, ohne daß die Beweglichkeit der Nordlichter als Ursache der Störungen zu betrachten ist.

Diese störenden Einflüsse erklären wohl auch, warum die Draperien die verschiedensten Richtungen erhalten können und sich in Spiralen und Falten zusammenrollen.

Auch die Lichtwellen, welche sich längs des unteren Randes eines draperieförmigen Bogens hin und her fortpflanzen, gestatten eine ganz einfache Deutung. Ich nehme an, daß wir in diesen Wellen mit einer

Abspiegelung der in den Strahlungsquellen an der Sonne stattfindenden Variationen zu tun haben.

Wenn die Intensität der verschiedenen Punkte der Strahlungsquelle Variationen unterworfen ist, indem sich z. B. eine Steigerung der Intensität quer über den Strahlungsbereich fortpflanzt, wird sich eine derartige Änderung als ein Lichtimpuls abspiegeln, welcher sich als eine Welle in der Längsrichtung der Draperie oder des Bogens fortpflanzt.

Derartige rhythmische Änderungen der Strahlungsquelle treten bei den pulsierenden Nordlichtern besonders klar zum Vorschein. Hier hat indessen der Niederschlagsbereich die Form einer Fläche ohne besondere Längsrichtung. Wir können deshalb hier nur die durchschnittlichen Änderungen der Intensität der Strahlungsquelle erkennen, indem die Emission jedes ihrer Punkte über größere Teile des Niederschlagsbereiches verbreitet wird.

Die langsamen Bewegungen des Nordlichts in der Richtung N—S oder umgekehrt, die zum Teil mit der täglichen Variation verknüpft sind, können von mehreren Ursachen herrühren (71, S. 63):

1. Änderung der Lage der Sonne relativ zur magnetischen Äquatorialebene.

2. Nichtzirkuläre Form des Niederschlags.

3. Störende Einflüsse der kosmischen Stromsysteme, indem das Nordlicht unabhängig von der Tageszeit südwärts zieht, solange seine Intensität in Steigerung begriffen ist.

Allein es ist noch nicht möglich, die Ursache einer beobachteten Bewegung mit Bestimmtheit anzugeben.

§ 28. Die tägliche Variation.

Die Existenz einer täglichen Variation erklärt sich von selbst durch die kosmische Strahlungshypothese, indem ja die sich bildenden Strahlensysteme der Sonne folgen. Wenn die Rotation der Erde durch keine Änderung der magnetischen Poldistanz der Sonne begleitet wäre, würden die Niederschläge auf der Erde der täglichen Bewegung der Sonne genau folgen, wie es Donati bei dem kräftigen Nordlicht am 4. Februar 1872 fand.

Gehen wir dagegen auf Einzelheiten ein, begegnen uns gewisse Schwierigkeiten. Bei einer gegebenen Lage der Sonne sollte man für das Intervall $0 < \gamma' < 0{,}93$ bis drei mögliche, gleichzeitige Niederschläge erhalten (Fig. 6; 68, S. 227); allein durch die mathematische Analyse kann noch nicht entschieden werden, welcher dieser Nieder-

schläge der stärkste sein sollte. Weiter wird sich die Lage dieser Niederschläge relativ zur Sonne (Φ_γ oder die magnetische Ortszeit) im Laufe des Tages und auch im Laufe des Jahres wegen der Variationen von Ψ_γ ändern.

Wenn das Nordlicht wesentlich dem erwähnten Intervall von γ entspräche, sollten wir erwarten, daß das Maximum an den verschiedenen Stellen um die Nordlichtzone zu verschiedenen magnetischen Ortszeiten auftrete und daß die Zeit für das Auftreten des Maximums an einem gegebenen Ort sich im Laufe des Jahres ändere. Allein dies steht mit den von Vegard (68, S. 220) erhaltenen Ergebnissen in Widerspruch, nach welchen die magnetische Ortszeit für das Maximum für die ganze Polarlichtzone nahezu dieselbe ist und auch nicht im Laufe des Jahres variiert.

Wollen wir die früher angegebene mathematische Theorie aufrechthalten, müssen wir auch bei der Erklärung der täglichen Variation annehmen, daß das Nordlicht größtenteils Strahlenbahnen entspricht, die die magnetische Achse mehrmals umkreisen (Intervall $0{,}93 < \gamma < 1$). Nur dadurch wird verständlich, daß starke Nordlichter beinahe zu einer jeden Tageszeit auftreten können.

Indessen ist es auch sehr möglich, daß die mathematische Theorie ganz eingreifenden Änderungen und Erweiterungen unterworfen werden muß. Störmer hat selbst in dieser Richtung interessante Versuche gemacht. Er hat betont, daß eine exakte Theorie des Nordlichts die gegenseitige Wirkung der Strahlen berücksichtigen muß. Die allgemeine Behandlung dieses Problems führt jedoch auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten (53).

V. Kapitel.

Die physikalische Natur der kosmischen Strahlen.

§ 29. Fragestellung.

Wie im Vorhergehenden auseinandergesetzt wurde, gibt die kosmische Strahlungstheorie über folgende wichtige Verhältnisse beim Nordlicht Erklärung:

1. Die elfjährige Periode des Nordlichts und dessen Beziehung zu den Sonnenflecken.

2. Die jährliche Periode. Diese erklärt sich durch die Änderung der Lage der Erde relativ zur Sonne im Laufe des Jahres. Die Verschiedenheit des Verlaufes auf höheren und niedrigeren Breiten wird durch die magnetischen Stürme erklärt.

3. Die monatliche Periode. Diese rührt von der Sonnenrotation her.

4. Das Auftreten des Nordlichts in zwei Zonen um die magnetischen Achsenpunkte (Nordlichtpole).

5. Das nahe Zusammenfallen der Richtung der Nordlichtstrahlen mit den magnetischen Kraftlinien.

6. Das Auftreten des Nordlichts in dünnen Bogen und Draperien, die oft längs der magnetischen Parallelen gerichtet sind.

7. Die schnellen Schwankungen und große Beweglichkeit der Nordlichtformen sowie die Lichtwellenzüge längs der draperieförmigen Bogen und die Helligkeitsänderungen der pulsierenden Nordlichter.

8. Das Auftreten des Nordlichts zu allen Tageszeiten und die Existenz einer täglichen Periode, die an den beiden Halbkugeln sich ähnlich gestaltet. Doch gestattet die Theorie noch keine genauere Bestimmung der täglichen Variation. Allein die hierbei auftretenden Schwierigkeiten sind nicht prinzipieller Natur, sondern unserer mangelhaften Kenntnis des Verlaufes der Bahnen und der relativen Wahrscheinlichkeit für die Bildung der einzelnen Bahntypen zuzuschreiben.

9. Endlich zeigt das Studium der magnetischen Stürme, daß diese von elektrischen Strömen von der Sonne herrühren.

Es scheint hiernach kein Zweifel länger herrschen zu können, daß die kosmische Strahlungstheorie die Bildung von Nordlichtern und die Entstehung magnetischer Stürme in ihren Hauptzügen in richtiger Weise erklärt. Doch bleiben bis jetzt noch viele Einzelheiten unaufgeklärt, z. B. bezüglich der Bildung der einzelnen Formen und einer theoretischen Bestimmung der täglichen Variation.

Weiter gibt die Nordlichttheorie zu einer Reihe von wichtigen Fragen kosmisch-physikalischer Art Anlaß, die in die fundamentale Frage nach der physikalischen Natur der das Nordlicht hervorrufenden kosmischen Strahlen ausmünden.

Die Beantwortung dieser Frage wird u. a. für die Erklärung der Entstehungsweise der elektrischen Strahlen an der Sonne maßgebend sein, wie auch für die Bedingungen, unter welchen sie in den Weltraum austreten können. Das Studium der Natur der Nordlichtstrahlen wird so über die solaren Verhältnisse wichtige Aufschlüsse geben können.

Wie erwähnt, nahm Birkeland ursprünglich an, das Nordlicht rühre von Strahlen negativer Elektronen (Kathoden- und β-Strahlen) her, und diese Annahme liegt auch einer Reihe späterer Arbeiten von Birkeland, Störmer (50, 51) und Lenard (65) zugrunde. Im Jahre 1911 wurde dann die Frage von Vegard einer eingehenden Unter-

suchung unterzogen (67, 68), welcher auch in späteren Arbeiten die Frage näher zu beleuchten versucht hat (69, 70, 71).

Vegard gelangt zu dem Resultat, daß die Annahme von Elektronenstrahlen auf erhebliche Schwierigkeiten führt, während die Annahme von Strahlen mit den typischen Eigenschaften der α-Strahlen über viele Verhältnisse betreffs Lage und Formen Erklärung geben kann.

§ 30. Über die Wege, die zur Lösung des Strahlungsproblems führen können.

In den früher erwähnten Abhandlungen hat Vegard auf die verschiedenen vorhandenen Mittel aufmerksam gemacht, die bei der Entscheidung der Frage nach der Strahlenart in Betracht kommen können. Es gilt dabei solche Verhältnisse bei dem Nordlicht und bei der Strahlungsquelle aufzusuchen, in denen die Verschiedenheit der Strahlungsart zum Vorschein gelangen wird.

Die Strahlen unterscheiden sich in physikalischer Hinsicht in folgenden Verhältnissen:

1. Verschiedenes Zeichen der elektrischen Ladung.
2. Verschiedene magnetische Ablenkbarkeit.
3. Verschiedenes magnetisches Spektrum, welches Verschiedenheiten in der Bildungsweise entspricht.
4. Verschiedenheiten mit Rücksicht auf Durchdringungsfähigkeit und die die Absorption beherrschenden Gesetze.
5. Verschiedene Fähigkeit zur Erzeugung von Leuchten in dem gestoßenen Material, die teils in Verbindung mit der verschiedenen Absorption und Streuung, in der verschiedenen Lichtverteilung in der Richtung des Strahles zum Vorschein kommt, teils verschiedene Spektren bedingt.

§ 31. Verhältnisse beim Nordlicht, welche von der Ladung bedingt sind.

Könnten wir das Zeichen der Strahlenladung bestimmen, würde dies einen sehr großen Gewinn bedeuten. Denn falls die Ladung negativ ist, kann kaum anderes als Kathodenstrahlen in Betracht kommen, und bei positiver Ladung haben wir es mit eigentlichen Massenstrahlen zu tun. — Wir haben gesehen, daß die Strahlen einen spiralförmigen Niederschlag um den magnetischen Pol hervorrufen (Taf. V, Fig. 2). Wenn die Strahlen positiv sind, wird sich an der nördlichen Halbkugel die Spirale in der Drehrichtung der Uhrzeiger vom Nordlichtpol aus winden, während

negative Strahlen die entgegengesetzte Drehrichtung ergeben. Könnte daher die Form dieser Spirale erkannt werden, würde damit das Zeichen der Ladung festgelegt sein.

Nun haben wir indessen gesehen, daß die Draperien Werten von γ nahe 1 entsprechen, während die Spiralform dem Intervalle 0—1 von γ angehört. Es könnte möglich sein, daß die Bogen Teile dieses spiralförmigen Niederschlags bildeten. Tatsächlich findet man nun, jedenfalls in Bossekop, daß der östliche Teil des Bogens im allgemeinen nordwärts stark gekrümmt ist (Taf. II, 5), während sein westliches Ende fast gerade ist. Wenn dieses Verhältnis mit der Spiralform zusammenhängt, sollte es positiver Ladung der Strahlen entsprechen.

Wie von Vegard bemerkt, zeigen die draperieförmigen Bogen in ihrem östlichen und westlichen Ende typische Verschiedenheiten (71. S. 60). Im Osten sind sie breit und diffus (Taf. II, 8), gehen aber gegen Westen in Draperieform über (Taf. II, 7). Die Deutung dieses Verhältnisses würde eine genaue Kenntnis der Bildungsweise der Bogen voraussetzen. Wenn unsere Auffassung der Draperiebildung richtig ist, müssen die Draperien mit wachsender Φ_γ durchgehends dünner werden; also sollte Φ_γ von Osten gegen Westen wachsen. Dies entspricht wieder positiven Strahlen.

Unter gewissen Bedingungen sollte man erwarten, Nordlichtstrahlen zu finden, die sich um die magnetischen Kraftlinien winden. Wenn sich an der nördlichen Halbkugel der sich abwärts bewegende Strahl, eine linksgedrehte Schraube, bildet, ist die Ladung positiv. Eine solche Schraubenform ist bis jetzt nicht beobachtet worden.

Es könnte die Annahme naheliegen, daß man durch Beobachtung der elektrostatischen oder magnetischen Wirkung von bestimmten Nordlichtern das Zeichen der Ladung festzulegen vermöchte. Allein die Verbindung zwischen Nordlicht und magnetischen Störungen ist sehr verwickelt (70, S. 855), und man muß, wie früher gesehen, annehmen, daß das Nordlicht im allgemeinen nur geringe magnetische Wirkung ausübt. Jedenfalls wird es kaum möglich sein zu entscheiden, inwiefern eine magnetische Störung einem bestimmten Nordlicht oder aber der Wirkung anderer kosmischen Stromsysteme zugeschrieben werden muß. Störmer hat einen Versuch gemacht, das Zeichen der Ladung durch Vergleich mit magnetischen Variationen zu bestimmen (55). Er findet eine positive Ladung. Aus den angeführten Gründen kann aber dieser Bestimmung des Zeichens der Ladung kaum viel Gewicht beigelegt werden. Ähnliche Schwierigkeiten treten bei dem Versuche, die Ladung durch luftelektrische Messungen zu ermitteln, auf, indem hier gleichfalls die

Beziehung der beiden Erscheinungen zueinander sehr kompliziert ist; auch hier kommt es z. B. häufig vor, daß starke Nordlichter gar keine Wirkung ausüben.

Noch eine Möglichkeit für die Bestimmung des Zeichens haben wir in der sogenannten Verspätung der magnetischen Stürme und des Nordlichts. Ricco (82), Birkeland (45 II) und andere haben gefunden, daß die magnetischen Stürme nicht im Augenblicke des Vorübergangs der Sonnenflecke vor dem Zentralmeridian ihre größte Stärke erreichen, sondern erst 40—50 Stunden später. Birkeland erklärt dies durch die Annahme einer Ablenkung der Strahlen im magnetischen Felde der Sonne (46, 1910). Um bei negativen Strahlen eine Verspätung zustande zu bringen, muß er annehmen, das allgemeine Magnetfeld der Sonne sei demjenigen der Erde entgegengesetzt gerichtet.

Unterdessen hat bekanntlich Hale (81) mit Hilfe des Zeeman-Effekts den Nachweis erbracht, daß das allgemeine Magnetfeld der Sonne mit demjenigen unserer Erde gleichgerichtet ist.

Um diese Nichtübereinstimmung zu beseitigen, hat Birkeland (46, 1913) die Möglichkeit herangezogen, daß das von Hale beobachtete Feld von verhältnismäßig lokaler Natur sein möge und daß das allgemeine negative Feld davon unabhängig existiere.

Nehmen wir indessen positive Strahlen als Ursache des Nordlichts an, so fallen alle derartigen Schwierigkeiten gleich weg (70, S. 899); die von Birkeland gegebene Erklärung der Verspätung ergibt dann die von Hale beobachtete Richtung des Sonnenmagnetfeldes. Nimmt man speziell α-Strahlen an, darf das magnetische Moment der Sonne 10^{28} abs. Einh. nicht überschreiten, und um die von Hale gefundenen magnetischen Kräfte zu erklären, muß man mit Hale das magnetische Feld der Sonne als von einer dünnen Oberflächenschicht herrührend annehmen (70, S. 900).

§ 32. Was aus der Ablenkbarkeit der Strahlen geschlossen werden kann.

Nach der früher entwickelten Theorie sollte die Lage der Nordlichtzone durch die Größen γ und c bestimmt sein. Da das magnetische Moment der Erde konstant ist, hängt c nur von der Ablenkbarkeit der Strahlen ab. Für das Nordlicht kann annähernd $\gamma = 1$ gesetzt werden und die magnetische Poldistanz der Nordlichtzone sollte so durch den Ausdruck gegeben sein

$$\sin \alpha = \sqrt{\frac{2A}{c}}\,.$$

Nach Fritz ist nun die Poldistanz der Nordlichtzone ca. 18^0—20^0. Aus Tab. V sieht man aber, daß die Kathodenstrahlen eine Poldistanz kleiner als $3^0,4$ ergeben und selbst die schnellsten β-Strahlen eine Distanz von nur $5^0,8$. Dagegen sehen wir, daß die α-Strahlen Werte von über 18^0 geben, so daß diese Strahlen für die Erklärung der Lage der Nordlichtzone eben die richtige Ablenkbarkeit besitzen[1]).

Bei den α-Strahlen ist das Produkt $H_0 \varrho_0$ von der Größenordnung $4 \cdot 10^5$. Birkeland findet bei seinen Terrellaversuchen (45 II) den etwas größeren Wert $3 \cdot 10^6$ nötig, um die Nordlichtzone zu erklären, und indem er an der Kathodenstrahlenhypothese festhält, muß er Strahlen von einer ungeheuer großen Durchdringlichkeit annehmen, und mit einer Geschwindigkeit, die nur 45 km/sec kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist.

Störmer (53) dagegen sucht die Lage der Nordlichtzone mit der Kathodenstrahlenhypothese zu vereinigen durch Änderung derjenigen Voraussetzungen, die der mathematischen Theorie zugrunde liegen. Er nimmt an, daß die gegenseitige Wirkung der Strahlen recht bedeutend werden kann und daß, falls Stromsysteme in der Nähe der Erde entstehen, diese ablenkend wirken können. Die mathematische Theorie zeigt, daß in der magnetischen Äquatorialebene eine zirkuläre Bahn vom Radius c vorhanden ist. Störmer denkt sich nun, daß in der Nähe dieser Bahn ein Strom von Strahlen zirkuliere, einem galvanischen Strom von einer bestimmten Stromstärke entsprechend. Er findet, daß bei angemessenen Werten der Stromstärke im Verhältnis zum Radius des Stromringes selbst die weichsten Kathodenstrahlen zum Niederschlag in der tatsächlichen Nordlichtzone gebracht werden können.

Inzwischen hat Vegard die physikalischen Bedingungen für die Bildung eines derartigen Stromringes näher untersucht (70, S. 867, 71, S. 74) und er findet, daß ein permanent existierender Stromring von Elektronen wegen der elektrostatischen Abstoßung zwischen den verschiedenen Teilen des Stromsystems nicht bestehen kann; denn selbst die

1) Staubteilchen mit linearen Dimensionen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes, wie die Lichtdruckhypothese von Arrhenius fordert, würden eine zu geringe Ablenkbarkeit besitzen, um die Lage der Zone zu erklären. Die Hypothese kann deshalb, wie es scheint, für die Bildung der Nordlichter nicht in Betracht kommen. Dagegen können derartige Strahlungen wohl vorhanden sein und für die Bildung anderer kosmischen Erscheinungen, wie z. B. das Zodiakallicht, möglicherweise eine Rolle spielen.

schwächsten Nordlichter, die nicht von merkbaren magnetischen Störungen begleitet sind, müßten in der Nordlichtzone auftreten, und die angenommenen kosmischen Ströme, die die Nordlichtzone erklären sollten, müßten permanent und unabhängig von denjenigen Strahlsystemen, die das Nordlicht selbst hervorrufen, existieren. Dagegen scheint es wahrscheinlich, daß Störmer recht hat, wenn er in der gegenseitigen Kraftwirkung zwischen den Strahlen den Grund finden will, warum das Nordlicht und die magnetischen Sturmzentren während starker magnetischen Stürme südwärts ziehen. Durch die Annahme einer derartigen Wirkung der magnetischen Stürme könnten wir so den Umstand erklären, daß sowohl die elfjährige wie auch die jährliche Periode an niedrigeren Breiten und nahe der Nordlichtzone einen verschiedenen Verlauf zeigen.

§ 33. Eigenschaften beim Nordlicht, die vom magnetischen Spektrum abhängen.

Sowohl Birkelands wie auch Störmers Erklärung der Draperien setzen voraus, daß die Strahlen streng homogen sind. Diese Forderung an Homogenität ist aber davon unabhängig, wie wir uns ins einzelne die Draperiebildung vorstellen. Wenn wir die kosmische oder irgendeine Strahlungshypothese aufrechthalten wollen, müssen notwendigerweise homogene Strahlen angenommen werden; denn ein Bündel heterogener Strahlen, deren magnetische Ablenkbarkeit zwischen weiten Grenzen variierte, müßte zu einem breiten diffusen Band Anlaß geben. Freilich kennen wir von der elektromagnetischen Analyse der positiven Strahlen (37) Beispiele davon, daß ein Bündel heterogener Strahlen, doch mit derselben spezifischen Ladung $\left(\frac{e}{m}\right)$, in einem scharfen Band abgebildet werden kann. Allein in diesem Falle haben wir es mit gleichzeitiger Einwirkung von elektrischen und magnetischen Feldern zu tun und der Niederschlag ist durch Ablenkung eines von Anfang an scharf begrenzten Strahlenbündels gebildet. Doch auch nicht in dieser Weise ist es möglich, die Draperien zu erklären, indem die Ergebnisse der Höhenmessungen am Haldde-Observatorium[1]) gezeigt haben, daß der ganze untere Rand des Bogens oder der Draperie in derselben Höhe über der Erdoberfläche gelegen ist.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft beim Nordlicht ist die

---

1) Die Ergebnisse dieser Höhenbestimmungen werden bald von Vegard und Krogness vollständig veröffentlicht vorliegen.

Existenz paralleler Bänder; mitunter mag man fünf bis sechs gleichzeitig haben, die oft äquidistant über den Himmel verlaufen. Nach Vegard (70, S. 886) kann diese Spaltung in mehrfacher Weise zustandegekommen gedacht werden. Die verschiedenen Schichten können entweder verschiedenen Strahlenbahnen entsprechen oder aber verschiedenen Strahlungsquellen auf der Sonne; auf diese Weise werden die plisséeförmigen Nordlichter erklärt. Dagegen meint er, daß eine Reihe von diskreten, parallelen draperieförmigen Bogen, die in verhältnismäßig großem Abstand voneinander auftreten, dadurch erklärt werden müsse, daß die Sonne mehrere homogene Strahlengruppen aussende. Jedem Band sollte eine bestimmte Strahlenart entsprechen. Die parallelen Bogen wären in dieser Weise als eine Art magnetischen Linienspektrums in großem Stil der von der Sonne ausgehenden homogenen Strahlengruppen aufzufassen (68, S. 230).

§ 34. Die von der Absorption der Strahlen bedingten Verhältnisse.

Allgemeine Bemerkungen.

Wenn die Strahlen in die Atmosphäre herabdringen, werden sie gegen die Gasmoleküle der höchsten Atmosphärenschichten anstoßen und ihr weiterer Verlauf wird nun wesentlich von der Art der Absorption bedingt sein.

Im allgemeinen ist die Absorption durch zwei Verhältnisse bestimmt:

1. eine Änderung der Richtung des Strahles (Streuung);
2. eine Änderung seiner Geschwindigkeit.

Die Absorption der verschiedenen Strahlensorten unterscheidet sich so teils durch verschiedenes Streuungsvermögen, teils durch verschiedene Durchdringlichkeit. Die β- und die Kathodenstrahlen werden bekanntlich sehr stark gestreut, wodurch sich die scharf begrenzten Nordlichtformen nur schwer erklären; dagegen ist bei den α-Strahlen die Streuung äußerst gering. Wie von Bragg, Kleemann, Rutherford, Geiger und C. T. R. Wilson gezeigt, bewegen sie sich in fast geradlinigen Bahnen, bis sie stocken.

Die starke Streuung, welcher die Elektronenstrahlen unterworfen sind, scheint die Erklärung der äußerst scharfen Begrenzung, welche die Nordlichter häufig aufweisen, sehr zu erschweren; bei der Absorption der α-Strahlen werden dagegen notwendigerweise sehr scharfe Formen auftreten.

Schon Birkeland hat auf die Bedeutung der Durchdringlichkeit

der Strahlen für das Nordlichtproblem hingewiesen; Berechnungen über die Absorption von Elektronenstrahlen in der Atmosphäre sind aber erst von Lenard ausgeführt worden (65) und für α-Strahlen ungefähr gleichzeitig von Vegard (67). In einigen Einzelheiten sind die Berechnungen betreffs der Elektronenstrahlen von Störmer (53) ergänzt worden und für die α-Strahlen von Swinne (85), indem sie beide auf der von Wegener angegebenen Zusammensetzung der höheren Atmosphärenschichten bauen. Die Kenntnis der letzteren ist jedoch sehr ungenügend und Vegard hat daher in seinen späteren Arbeiten angedeutet, man solle lieber den umgekehrten Weg gehen und das Nordlicht zur Ermittlung der Zusammensetzung der höheren Atmosphärenschichten benutzen.

§ 35. Die Absorption von Elektronenstrahlen in der Atmosphäre nach Lenard.

Lenards und Störmers Berechnungen über die Absorption der Kathodenstrahlen setzen voraus:

1. daß die Absorption einem Exponentialgesetz mit Absorptionskoeffizienten λ gehorcht;

2. daß der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\lambda}{\delta}$ unabhängig von der absorbierenden Substanz ist;

3. daß von der Streuung der Strahlen abgesehen werden kann. (Tatsächlich geht nun die Streuung um einen großen Teil in dem Absorptionskoeffizienten ein.)

Nennen wir den Massenabsorptionskoeffizienten λ_m, die Intensität des Strahles in einer gewissen Höhe h J und nehmen wir weiter an, daß der Strahl sich senkrecht zur Oberfläche der Erde bewege, haben wir

$$dJ = -\lambda_m J \delta \, dh, \tag{1}$$

wo δ die Gesamtmasse der Luft pro Volumeneinheit bedeutet. Besteht die Luft aus mehreren Gasen von den Dichten

$$\delta_1, \delta_2, \delta_3, \ldots, \delta_n,$$

so wird

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \cdots + \delta_n. \tag{2}$$

Die Werte jeder der Dichten sind auf Grundlage des Daltonschen Gesetzes berechnet worden, indem gleichzeitig gewisse Voraussetzungen bezüglich der Temperatur gemacht werden müssen. Störmer nimmt in Übereinstimmung mit Wegener an, daß man für Höhen bis 10 km

$t_1 = -23^0$ C setzen kann, bei größeren Höhen $t_2 = -55^0$ C. Unter diesen Voraussetzungen findet er dann für die Dichte der k'ten Komponente

$$\delta_k = \frac{\gamma_k}{100} \frac{D_k}{1 + \alpha t_2} e^{\frac{\alpha (t_1 - t_2) h'}{H(1+\alpha t_1)(1+\alpha t_2)}} e^{\frac{-h}{H(1+\alpha t_2)}}. \quad (3)$$

Hier bedeutet γ_k die Anzahl der Volumprozente des betrachteten Gases an der Erdoberfläche. Diese Größe ist zwar für diejenigen Bestandteile der Luft, die in der größten Menge vorkommen, einigermaßen genau bekannt; allein bei den leichteren Gasen, wie Wasserstoff und Helium, die hier die entscheidende Rolle spielen werden, ist ihre Kenntnis sehr mangelhaft. Außerdem sind die Temperaturannahmen ziemlich willkürlich. Alles in Betracht genommen, wird die Berechnung der δ_k für die leichtesten Gase sehr fraglich und sie kann zum allerhöchsten nur die richtige Größenordnung geben.

Nehmen wir indessen δ_k durch die Gleichung (3) gegeben an, kann die Abhängigkeit der Strahlenintensität von der Höhe durch Integration der Gleichung (1) gefunden werden:

$$\log \text{nat} \frac{J_0}{J_h} = \lambda_m \int_h^\infty \delta \, dh. \quad (4)$$

Es zeigt sich, daß die Intensität der Strahlen, indem sie in die Atmosphäre herabdringen, erst langsam auf ein Maximum steigt, um dann bei weiterem Herabdringen gleichfalls langsam abzunehmen, bis sie schließlich allmählich verschwindet.

Wenn diese Berechnung der Absorption die richtige wäre, könnten wir keinen ganz scharfen unteren Rand des Nordlichts haben, was mit der Existenz der häufig vorkommenden äußerst scharfen unteren Begrenzung in Widerspruch steht.

Um über das Herabreichen der Strahlen einen angenäherten Begriff zu erhalten, können wir diejenige Höhe über dem Erdboden angeben, in welcher die Strahlenintensität auf 5 Proz. ihres ursprünglichen Betrages reduziert worden ist. In nebenstehender Tab. VII werden Störmers Ergebnisse für Elektronenstrahlen verschiedener Geschwindigkeiten mitgeteilt. Die dabei angenommene Zusammensetzung der höheren Atmosphärenschichten ist wie früher die von Wegener angegebene:

Tabelle VII.

	r	$H_0 \varrho_0$	λ_m	H
	10^{10} cm/sec			
Kathodenstrahlen	1,11	680	1615	180 km
	1,36	870	982	160
	1,42	920	508	135
	1,51	1030	234	101
	?	?	51,8	68
β-Strahlen . . .	2,31	2178	20,0	60
	?	?	13,5	57
	2,76	4114	7,92	53
	2,83	5000	5,0	48
	?	?	0,87	38

§ 36. Die Absorption der α-Strahlen in der Atmosphäre nach Vegard.

Die ersten Berechnungen der Absorption der α-Strahlen in der Atmosphäre sind von **Vegard** (67, 68) ausgeführt worden. Die Berechnung wird hier von derjenigen für Elektronenstrahlen gänzlich verschieden. Der Gang der Berechnung ist kurz wie folgt:

Es möge der Strahl eine Geschwindigkeit v_0 besitzen, einer gewissen Reichweite in Luft r_0 entsprechend. Die Masse pro Flächeneinheit der durchdrungenen Luftschicht wird dann $D_0 r_0$, wo D_0 die Dichte der Luft bei 0^0 C und Atmosphärendruck bezeichnet.

Dringt nun der Strahl in die Atmosphäre herunter, wird er in einer Höhe H stecken, die dadurch bestimmt ist, daß das Luftäquivalent der durchlaufenen Atmosphärenschicht gleich $D_0 r_0$ ist.

Es seien weiter $m_1, m_2, \ldots, m_n$ die Massen pro Flächeneinheit der Bestandteile der durchlaufenen Schicht und $A_1, A_2, \ldots, A_n$ bzw. deren Atomgewichte. Dann ist das Luftäquivalent r_0

$$r_0 = \frac{3,8}{D_0}\left(\frac{m_1}{\sqrt{A_1}} + \frac{m_2}{\sqrt{A_2}} + \cdots + \frac{m_n}{\sqrt{A_n}}\right).$$

Es kann nun leicht gezeigt werden, daß, wenn der Partialdruck eines der Bestandteile in der Höhe H B_k cm Hg ist, die Masse pro Flächeneinheit der überliegenden Schicht durch den Ausdruck

$$m_k = B_k S = \int_H^\infty \delta\, dh$$

gegeben ist, wobei S die normale Dichte des Quecksilbers bedeutet. Für das Luftäquivalent in einer beliebigen Höhe bekommen wir so

$$r_h = \frac{3.8\,S}{D_0}\left(\frac{B_1}{\sqrt{A_1}} + \frac{B_2}{\sqrt{A_2}} + \cdots + \frac{B_n}{\sqrt{A_n}}\right).$$

Kennt man nun die Zusammensetzung der Luft, d. h. die Atomgewichte $A_1, A_2, \ldots, A_n$ sowie die Abhängigkeit der Partialdrucke von der Höhe, so kann die Variation des Luftäquivalents mit der Höhe berechnet werden. Da nun die Verbindung zwischen Luftäquivalent und Strahlengeschwindigkeit experimentell bekannt ist, so kann zu einer jeden Höhe diejenige Anfangsgeschwindigkeit berechnet werden, die der Strahl haben muß, um eben in diese Höhe herabzureichen. Und umgekehrt kann man die Höhe eines gegebenen Strahles hieraus nehmen.

Die gefundenen Höhen werden dabei in wesentlichem Grade von der Zusammensetzung der Atmosphäre abhängen. Nimmt man die Atmosphäre als aus Sauerstoff und Stickstoff bestehend an, welche das Daltonsche Gesetz befolgen, werden α-Strahlen von *Ra* und dessen Zerfallsprodukte in Höhen herunterreichen, die in folgender Tab. VIII gegeben sind:

Tabelle VIII.

α-Strahlung	r	Höhe
Ra	3,30	98,8 km
Ra Em	4,16	97,3
Ra A	4,75	96,5
Ra C	7,00	94
Ra F	3,77	98

Wir sehen so, daß wenn das Nordlicht von α-Strahlen hervorgerufen ist, jede homogene Strahlung ihre charakteristische Höhe geben wird, und wir sollen erwarten, durch die Höhenmessungen bestimmte Maxima der Häufigkeit zu finden, jedes einer bestimmten homogenen Strahlung entsprechend. Nun haben, wie wir sahen, die Höhenmessungen zwei wohldefinierte Maxima um die Höhen 100 und 106 km ergeben und diese Maxima scheinen fast invariant zu sein. Dieses Ergebnis steht so mit der α-Strahlenhypothese in bestem Einklang.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sollten sich die α-Strahlen der *Ra*-Familie auf ein Intervall von 94—100 km verteilen und innerhalb dieses Intervalles die Höhen sich um zwei Maxima gruppieren, das niedrigste dem *Ra C* entsprechend und das höchste dem *Ra*, der *Ra Em*,

dem *Ra A* und *Ra F*, bei welchen letzteren die Reichweiten einander ziemlich nahe liegen. Wir sehen so, daß auch die Höhenmessungen zur Annahme homogener Strahlengruppen geführt haben und daß die gefundenen invarianten Höhen eben die Größenordnung besitzen, welche die α-Strahlen ergeben würden.

Nehmen wir dagegen Elektronenstrahlen als Ursache der Nordlichter an, begegnet uns hier eine große Schwierigkeit, indem diejenigen Strahlen, die eine zur Erklärung der Höhe des Nordlichts passende Durchdringlichkeit besitzen, eine allzu große Ablenkbarkeit haben, um die Lage der Nordlichtzone erklären zu können.

Es geht aus den Berechnungen über die Absorption der Elektronenstrahlen hervor, daß Strahlen, die in die richtige Höhe herabreichen sollen, gewöhnliche Kathodenstrahlen sein müssen, für welche

$$H_0 \varrho_0 \lesseqgtr 1000.$$

Solche Strahlen würden aber einen angulären Radius der Nordlichtzone von nur 3°,5 liefern, so daß es ohne die Annahme permanent existierender Stromsysteme nicht möglich scheint, die (große) Höhe des Nordlichts und den großen Radius der Nordlichtzone durch Kathodenstrahlen gleichzeitig erklären zu können. Sollte es sich indessen erweisen, daß eine permanente elektrische Strahlung von der Sonne wirklich existiert, könnte doch eine Art permanenter, quasistabiler Felder entstehen, die einen stationären Zustand kennzeichnen würde. Die tägliche Variation des Erdmagnetismus könnte auf die Existenz solcher verhältnismäßig unveränderlicher Stromsysteme hindeuten. Inwiefern sie aber die Kathodenstrahlen in den richtigen Abstand von der magnetischen Achse herabzwingen können, könnte erst entschieden werden, wenn die Form, Lage und Stärke des Stromes bekannt wären. Diese Stromsysteme können indessen nicht mit den das Nordlicht hervorrufenden gleichartig sein; denn in diesem Falle müßte ja auch das Nordlicht permanent vorhanden sein. Vegard hat angedeutet (71, S. 101), daß eine mehr permanente Emission elektrisch geladenen Staubes, welcher durch den Strahlungsdruck von der Sonne fortgetrieben wurde, möglicherweise sowohl die tägliche Variation des Erdmagnetismus als auch das Zodiakallicht erklären könne. Das letztere gibt ja ein reflektiertem Sonnenlicht entsprechendes Spektrum und sollte daher durch Reflexion von kosmischem Staub entstehen können.

§ 37. Die Lichtverteilung und deren Verhältnis zum Strahlungsproblem.

Das Nordlicht zeigt eine eigentümliche Struktur mit einer äußerst

scharfen unteren Grenze. Wenn wir die Lichtverteilung abwärts in der Richtung eines Strahles betrachten, ist die Lichtintensität in der Regel äußerst schwach und oft fast unmerklich bis zu 10—20 km vom unteren Rande (eine Ausnahme bilden hier die strahlenförmigen Nordlichter) und hat dann ein scharfes Maximum, das oft so nahe an dem unteren Rande gelegen ist, daß der Abstand 5—8 km nicht überschritten und oft unmeßbar wird (Taf. IV, 2, 3, 4; siehe auch 70, S. 882).

Könnte man nun diejenige Lichtverteilung berechnen, die eine jede Strahlenart ergeben würde, würde man ein Mittel zur Entscheidung der Frage nach dem Strahlentypus haben. Ein derartiger Vergleich zwischen der Lichtverteilung der verschiedenen Strahlentypen ist von Vegard vorgenommen worden und bildet eines der Hauptargumente für die Annahme von α-Strahlen. In den ersten Arbeiten ist nur ein rein qualitativer Vergleich angestellt worden (67, 68); später, nachdem genauere Höhenbestimmungen hinzugekommen waren, wurde eine mehr quantitative Bestimmung der Lichtverteilung angestrebt (70, 71).

Außer der Zusammensetzung der Atmosphäre braucht man, um die Lichtverteilung bei den α-Strahlen bestimmen zu können, auch die Kenntnis, wie die Lichtemission pro Längeneinheit der Bahn von der Dichte des Gases und der Geschwindigkeit des Strahles abhängt.

Vegard (70, 71) nimmt auf Grundlage von Experimenten mit Kanalstrahlen an, daß die Lichtemission pro Längeneinheit der Strahlenbahn bei gegebener Geschwindigkeit v mit der Dichte des Gases δ proportional ist, also

$$l = \delta \varphi(v).$$

$\varphi(v)$ wird bekannt sein, wenn durch Experimente festgestellt worden ist, wie die Lichtstärke mit der Geschwindigkeit variiert, wenn Strahlen in Gasen von derselben Dichte eindringen.

Für Kanalstrahlen fand Vegard (72)

$$\varphi(v) = kv^2,$$

wobei k eine von δ und v unabhängige Größe bedeutet. Für die eigentlichen α-Strahlen wird ein solches Gesetz sicherlich nicht mehr gültig sein und Vegard setzt daher als wahrscheinlichste Annahme voraus, daß die Lichtemission proportional der Ionisation ist[1])

$$l_h = k' \frac{\delta_h}{\delta_0} i_0,$$

1) Doch wird die Rechnung unter den beiden Voraussetzungen durchgeführt.

wo δ_h die Dichte in der betrachteten Höhe ist, δ_0 die Dichte desselben Gases bei $0\,^0$C und Atmosphärendruck und i_0 die Ionisation pro Längeneinheit bei der vorhandenen Geschwindigkeit und der Dichte δ_0 des Gases.

Nun kennen wir durch Experimente von Bragg, Kleemann, Geiger (75, 76) und anderen die Variation von i_0 mit der Geschwindigkeit oder der restierenden Reichweite in Luft $(r - x_h)$. Setzen wir die Reichweite des Strahles r und das schon zurückgelegte Luftäquivalent x_h als bekannt voraus, kann i_0 als für jede Höhe bekannt vorausgesetzt werden. Da hier nur von Relativwerten die Rede ist und da δ_h mit dem Barometerstand in der betrachteten Höhe proportional ist, so wird

$$l_h = k'' B_h i_0 = k'' B_h \psi(r - x_h),$$

wobei $\psi(r - x_h)$ eine bekannte Funktion von x_h ist. Da man die Zusammensetzung der höchsten Atmosphärenschichten nicht genau kennt, hat Vegard die Aufgabe in der folgenden Weise durchgeführt:

Erst wird derjenige Druck berechnet, welcher in einer Höhe von 100 km existieren muß, damit ein α-Strahl von $Ra\,C$ bis zu dieser Höhe herabdringen soll. Dieser Druck ist in Millimeter Hg durch den Ausdruck

$$B_0 = \frac{\sqrt{A}}{3{,}8\,S} D_0 r_0$$

gegeben, wobei D_0 und r_0 die früher erklärten Bedeutungen haben.

Für den Barometerstand B_h in einer Höhe h (von $h_0 = 100$ km aufwärts) erhält man

$$B_h = B_0\, e^{-\frac{T_0 \sigma}{T_h H_0}(h - h_0)}.$$

Hier bezeichnet T_h die absolute Temperatur in der durch den Index angegebenen Höhe, σ die relative spez. Dichte des Gases, $H_0 = 799\,100$.

Weiter ist

$$x_h = \frac{B_h}{B_0} r_0 .$$

Die Berechnungen sind für Luft (als ein Gas betrachtet, für welches $\sqrt{A} = 3{,}8$), Wasserstoff und Geokoronium ausgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Fig. 7 dargestellt; die Kurven I, II und III entsprechen den drei Gasen in der genannten Reihenfolge.

Es zeigt sich, daß die berechnete Lichtverteilung ein starkes Maximum dicht am unteren Rande ergibt. Um quantitative Übereinstimmung zustande zu bringen, muß aber angenommen werden, daß die

höheren Luftschichten nicht in größerer Ausdehnung von den leichteren Gasen, Wasserstoff und Geokoronium, gebildet werden, indem diese Gase die beobachtete geringe Höhe des leuchtenden Bandes nicht erklären können.

Um auch über die Lichtverteilung bei den Kathodenstrahlen eine

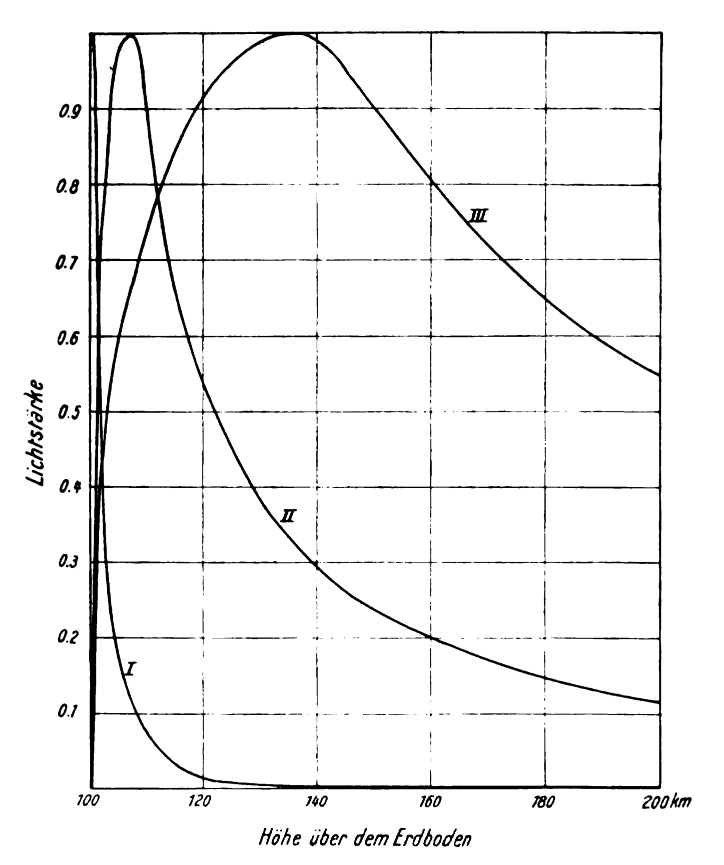


Fig. 7.

Vorstellung zu erhalten, hat Vegard angenommen, daß mit Wahrscheinlichkeit

$$I_h = q \frac{dJ_h}{dh}$$

gesetzt werden kann, wobei J_h wie früher die Strahlenintensität in der Höhe h und q eine Konstante bedeutet. Diese Annahme sagt aus, daß

die Lichtemission mit der verlorenen Energie proportional sei. Geht man von den von Lenard für gewöhnliche Luft berechneten Absorptionskurven aus, findet man, daß die Lichtverteilung die scharfe untere Grenze und die wohldefinierte Leuchtung von geringer Höhe, welche viele Nordlichtformen aufweisen, nicht erklären kann, indem die Breite dieses leuchtenden Bandes 25—30 km betragen sollte. Noch ungünstiger stellt sich das Sachverhältnis, falls man mit Störmer die von Wegener angegebene Zusammensetzung[1]) der höheren Atmosphärenschichten den Berechnungen zugrunde legt, indem hier als Höhe des leuchtenden Bandes ungefähr 100 km herauskommt (53).

Es muß jedoch beachtet werden, daß das exponentielle Gesetz der Absorption, das die Grundlage der Berechnungen Lenards und Störmers bildet, unter den vorhandenen Absorptionsbedingungen kaum mehr stichhaltig ist; denn erstens erfolgt ja die Bewegung in einem Magnetfelde und außerdem ist von der Streuung der Strahlen und deren gegenseitiger elektrostatischer Abstoßung abgesehen. Diese Verhältnisse werden einander zum Teil entgegenwirken, so daß es schwierig zu entscheiden ist, inwiefern eine exakt durchgeführte Rechnung die Sache in eine für die β-Strahlen günstigere Lage bringen wird.

§ 38. Das Spektrum des Nordlichts.

Das Spektrum des Nordlichts ist von einer großen Anzahl von Forschern untersucht worden[2]). Es besteht aus Linien oder Banden. Die am meisten hervortretende Linie liegt im Grünen und hat eine Wellenlänge von angenähert 5570 A; überdies finden sich Linien in Rot. Blau, Violett und Ultraviolett. Da indessen die Linien noch nicht mit der hinreichenden Genauigkeit bestimmt sind, kann eine Identifizierung derselben nicht vollständig durchgeführt werden.

Bei einer Deutung des Nordlichtspektrums wird man von der Ansicht, die man sich über die Natur der Nordlichterscheinung gemacht hat, leicht beeinflußt werden. So wollten diejenigen, die das Nordlicht durch Meteorstöße erklärten, im Nordlichtspektrum die Linien gewisser Metalle, z. B. des Eisens, wiederfinden, während jene die an die elektrische Entladungstheorie glaubten, das Nordlichtspektrum mit dem-

---

1) Bei Gasgemischen wird die Berechnung dadurch wesentlich erschwert, daß die Lichtemission der Komponenten mit den Partialdrucken nicht proportional ist.

2) Eine Übersicht über frühere Arbeiten findet sich in H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 5, S. 47.

jenigen Spektrum in Verbindung setzten, das in einer mit Luft gefüllten Geißlerröhre beobachtet wird.

Mit Ausnahme der grünen Linie sind sämtliche Linien gewöhnlich sehr schwach und lassen sich durch Okularbeobachtungen nur sehr ungenau bestimmen. Für eine genaue Bestimmung der schwächeren Linien des Nordlichtspektrums ist man auf spektrographische Aufnahmen angewiesen. Die Anwendung dieser Methode wird jedoch durch die geringe Lichtstärke und die daraus folgenden sehr langen Expositionszeiten erschwert. Spektrographische Untersuchungen des Nordlichtspektrums sind von Paulsen und Westman ausgeführt worden (33) allein die benutzte Dispersion war allzu klein, um genaue Wellenlängenbestimmungen zu ermöglichen. Im Winter 1912—13 unternahm Vegard eine Expedition nach Finmarken (69, 71), welche spektrographische Erforschung des Nordlichtspektrums zum Hauptziel hatte. Er benutzte dabei einen Spektrographen, welcher große Lichtstärke mit einer verhältnismäßig großen Dispersion (etwa 5 mal größer als die früher angewandten) vereinigte. Selbst mit einer Expositionszeit von einem Monat bekam er doch nur einzelne der schwächeren Linien auf die Platte, diese dürfen aber mit einer erheblich größeren Genauigkeit als vorher bestimmt sein. In der untenstehenden Tab. IX sind die gefundenen Wellenlängen der gemessenen Nordlichtlinien angeführt und zum Vergleich auch die Wellenlängen der Linien des negativen Bandenspektrums des Stickstoffs:

Tabelle IX.

Nordlicht	Stickstoff
λ Å 5571,3	
4708,0	4708,2
4646,8	4651,2
4278,0	4278,0
4234,2	4236,3
4200,3	4200,9
3914,6	3914,4

Wir sehen, daß die Nordlichtlinien mit Ausnahme der grünen Linie mit den Linien des Stickstoffs übereinstimmen; diese Übereinstimmung gilt auch der Intensitätsverteilung. Die drei stärksten (unterstrichenen) Nordlichtlinien entsprechen den drei stärksten Bandenköpfen dieses Teiles des Stickstoffspektrums.

Über die Frage nach der Natur der elektrischen Strahlen gestatten

nach Vegard die Messungen keinen entschiedenen Schluß zu ziehen; denn sowohl die α- als auch die Kathodenstrahlen liefern ein Stickstoffspektrum, worin die beim Nordlicht gefundenen Linien dominierend sind (69, 77, 78, 79). Jedenfalls dürfen wir doch sagen, daß wir im Nordlichtspektrum als vorherrschenden Bestandteil das durch elektrische Strahlen angeregte Stickstoffspektrum finden.

Der Ursprung der grünen Linie ist noch ganz rätselhaft. Doch scheint sie kaum einem leichten Gase, dem hypothetischen Geokoronium, zugeschrieben werden zu können; denn dann sollte man erwarten, daß sie nahe dem unteren Rande des Nordlichts stark zurücktreten würde. Dies scheint indessen nach den von mir vorgenommenen Beobachtungen nicht der Fall zu sein. Möglicherweise mag auch diese Linie eine Stickstofflinie sein, die unter den vorhandenen, besonderen Umständen beim Anstoß der kosmischen Strahlen gegen das Stickstoffgas entsteht. Daß z. B. α-Strahlen zu Emissionen Anlaß geben können, die sonst nicht beobachtet werden, ist keineswegs an sich unmöglich.

Das Spektrum des Nordlichts ist nicht ganz konstant, sondern zeigt Variationen, die den starken Farbenänderungen entsprechen. Wie erwähnt, ist die Farbe des Nordlichts in der Regel grünlich-weiß, kann aber auch bis ins Dunkelrote übergehen. Um diese Farbenänderungen zu erklären, könnte man sich denken, daß die verschieden gefärbten Lichterscheinungen von qualitativ verschiedenen elektrischen Strahlen herrührten, oder aber, daß die roten Nordlichter bei tieferem Hereindringen der Strahlen in die Atmosphäre entständen. Ein von mir am 11. Oktober 1912 in Bossekop beobachteter Bogen hatte so einen dunkelroten unteren Rand, während aufwärts die Farbe in die gewöhnliche, grünlich-gelbe überging. Dies sollte darauf deuten, daß die letztere Annahme die richtige sei. Hierbei begegnet man doch der Schwierigkeit, daß vielleicht auch Strahlen auftreten können, die in ihrer ganzen Ausdehnung rot sind[1]). Eine weitere mögliche Erklärung wäre die, daß die Farbe sich mit der Geschwindigkeit der Strahlen ändere[2]). In diesem Falle sollten aber alle Nordlichter roten unteren Rand zeigen, indem ja alle Strahlen immer allmählich ihre Geschwindigkeit verlieren[3]).

---

1) Solche Strahlen beobachtete ich am 17. April d. J. um Mitternacht in Christiania.

2) Daß Farbenänderungen durch Änderung der Strahlengeschwindigkeit hervorgerufen werden können, ist von Gehrcke, Seeliger und Rau nachgewiesen worden.

3) Sollte man mit Hilfe der Effekte von Gehrcke, Seeliger und Rau die Farbenänderungen erklären, so müßte man annehmen, daß ge-

Die Ursache der Farbenänderungen muß vorläufig als ein Rätsel betrachtet werden, dessen Lösung der künftigen Nordlichtforschung überlassen werden muß.

§ 39. Beziehungen des Nordlichts zu den solaren Erscheinungen.

Untersuchungen über das Nordlicht werden wertvolle Beiträge zur Physik der Sonne liefern können. So hat, wie früher erwähnt, Birkeland angegeben (46), daß man aus der Verspätung des Eintretens des Nordlichts im Verhältnis zur Zentralmeridianpassage der Sonnenflecke wichtige Schlüsse über das allgemeine Magnetfeld der Sonne ziehen kann. Er findet, daß das Moment $< 10^{28}$ abs. Einh. sein muß.

Durch die Höhenmessungen wird angenähert das Vermögen der Strahlen zum Durchdringen der Materie bestimmt. Hieraus kann, wie Vegard bemerkt hat (70, 71), auf gewisse Grenzen, welche die elektrischen Felder der Sonne nicht überschreiten dürfen, geschlossen werden. So findet er, daß, falls das Nordlicht von Kathodenstrahlen hervorgerufen wäre, das elektrische Potential der Sonne < 267 abs. el.-st. Einh. sein sollte, und im Falle von α-Strahlen oder ähnlichen Materienstrahlen sollte das Potential 13600 nicht überschreiten. Wenn die Sonne im ganzen ein solches Potential hat, wird die elektrische Kraft an der Sonnenoberfläche nur $2 \cdot 10^{-7}$ abs. el.-st. Einh. betragen. Dies stimmt mit der Tatsache überein, daß man auf der Sonne nicht den Starkeffekt hat nachweisen können.

Der Nachweis der homogenen Gruppen ist für die Sonnenphysik eine Tatsache von weittragender Bedeutung. Denn hiernach müssen die Elektronenstrahlen als Ursache des Nordlichts aufgegeben und Massenstrahlen irgendeiner Art angenommen werden. Nun haben wir in den α-Strahlen der radioaktiven Substanzen eine Strahlung, die gleichzeitig die homogenen Gruppen erklärt und die richtige Durchdringlichkeit mit der richtigen magnetischen Ablenkbarkeit vereinigt. Hierdurch wäre aber eine Manifestation von radioaktiven Vorgängen an der Sonne erbracht worden, die uns neue Möglichkeiten für die Lösung

wöhnlich die Strahlen in der Atmosphäre nicht ganz absorbiert werden, sondern daß sie durch die ablenkende Wirkung des erdmagnetischen Feldes wieder in den Weltraum hinausgeworfen werden, ehe sie ihre Geschwindigkeit verloren haben. Die rote Färbung sollte dann vollständiger Absorption und Anregung mit sehr langsamen Strahlen entsprechen. Eine solche Erklärung der Farbenänderungen stößt jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten, auf die wir hier nicht eingehen wollen.

der fundamentalen Frage nach der Wärmezufuhr der Sonne darbieten. Birkeland findet schätzungsweise (45 I), daß, wenn die magnetischen Stürme als aus Strömen von β-Strahlen hervorgerufen erklärt werden sollen, an der Sonne pro Flächeneinheit eine Radiummenge desintegriert werden muß, die ungefähr eben eine hinreichende Energiemenge liefert, um den Energieverlust pro Flächeneinheit durch Wärmestrahlung zu ersetzen.

Aus der geringen Aufladung der Sonne zieht Vegard (70) den Schluß, daß die Sonne in jedem Augenblicke sehr nahe gleich große Mengen positiver und negativer Elektrizität aussenden muß. Doch ist es wohl wahrscheinlich, daß die Sonne in vielen Formen Elektrizität in den Weltraum emittiert, so teils durch den Strahlungsdruck und teils durch lokale elektrische Felder und endlich durch die radioaktiven Prozesse. Bei der Bildung von Nordlichtern sollten besonders die α-Strahlen in Betracht kommen [1], während die übrigen Strahlungen zur Erklärung gewisser magnetischer Störungen, der täglichen Variation des Erdmagnetismus und des Zodiakallichts (70, 71), herangezogen werden mögen.

Nehmen wir an, daß das Nordlicht von Strahlen von radioaktiven Substanzen herrührt, so erhebt sich schließlich die Frage, wie sich die Strahlen in gut begrenzte Bündel sammeln können, eine Annahme, die notwendig scheint, um das plötzliche Eintreten des Nordlichts zu erklären (45 II und 84). Mehrere Möglichkeiten bieten sich hier zur Erklärung dar. Entweder können die Sonnenflecken Öffnungen bilden, woraus die Strahlen wie aus einem Trichter ausgelassen werden, oder aber die Strahlen werden durch die von Hale nachgewiesenen, in den Sonnenflecken vorhandenen, starken magnetischen Felder senkrecht zur Sonnenoberfläche eingestellt.

1) Wenn α-Strahlen ein Gas durchdringen, werden sie sekundäre Atomstrahlen hervorrufen können, indem das gestoßene Atom in Bewegung gesetzt wird. Schon 1911 hat Vegard diese Annahme gemacht, um die Kometenschweife zu erklären (Ark. f. mat. og nat. XXXI, Nr. 13, 1911; Ann. d. Phys. 41, 641, 1913). Später ist die Bildung solcher Sekundärstrahlung von Marsden (86) experimentell nachgewiesen worden. Wegen der strengen Homogenität der Nordlichtstrahlen können wohl nur in sehr beschränktem Maße und für gewisse Formen solche Sekundärstrahlen für die Nordlichtbildung in Betracht kommen (85).

(Eingegangen 25. Mai 1917.)

Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen.

Bemerkungen zu der gleichlautend betitelten Abhandlung des Herrn Carl Benedicks.

Von **Karl Lichtenecker.**

In der oben angeführten Abhandlung[1]) beschäftigt sich Herr C. Benedicks mit zwei Arbeiten von Guertler[2]) und mir[3]) in einer Weise, die sachliche Feststellungen meinerseits notwendig macht. Bezüglich der Form der Ausführungen des Genannten begnüge ich mich, es als unzulässig festzulegen, wenn Herr Benedicks schreibt, „das Resultat meiner Rechnung habe angeblich recht gute Übereinstimmung mit den Messungen Matthiesens ergeben". Herr Benedicks glaubt, wir hätten eine flächenhafte Anordnung zur Ermittlung des Legierungswiderstandes benützt; er schreibt nämlich ausdrücklich: „Zunächst werden wir die Beschränkung einführen, daß wir, wie Guertler, nur eine dünne Platte in Betracht ziehen" (a. a. O.. S. 373). Guertlers Arbeit und die meine handeln jedoch von Anfang bis zu Ende von einer würfelförmigen Raumgitteranordnung[4]).

Herr Benedicks gibt in seiner Arbeit eine Versuchsanordnung an, welche ihrer Anlage nach von vornherein zweidimensional ist und bei welcher die beiden Bestandteile von verschiedenem spezifischen Widerstand von Haus aus nicht gleichberechtigt sind. Der eine Bestandteil tritt nämlich als eingesprengt auf, ohne direkte Verbindung der einzelnen Teilchen untereinander und mit der Stromzuführung, der andere Bestandteil als zusammenhängendes Medium mit unmittelbarem Zusammenhang aller Teilchen dieses Bestandteiles untereinander und mit den Elektroden. Quantitative Ergebnisse dieser Versuche gibt

1) Dieses Jahrb. **13**, 351, 1916.
2) W. Guertler, desgl. **5**, 17, 1908.
3) K. Lichtenecker, Phys. Zeitschr. **10**, 1005, 1909.
4) „Denkt man sich Würfel, die den ganzen Raum schachbrettartig erfüllen . . . denkt man sich ferner den Leiter in Scheiben von der Dicke eines Würfels normal zur Stromrichtung zerlegt" (Guertler, a. a. O., S. 36). Und: „*h* ist die Höhe einer parallelepipedischen Platte, die denselben Widerstand hat, wie einer der vier krummflächig begrenzten Räume, in die der Stromfaden über die Materialgrenze hinaus eindringt." (Lichtenecker, a. a. O., S. 1006.)

Herrn Benedicks nicht an; die qualitativen Ergebnisse einer solche Anordnung waren a priori vorauszusehen und es hätte hierzu des mitgeteilten Versuches nicht bedurft. Es genüge, auf die beiden denkbaren Extremfälle hinzuweisen. Ist der zusammenhängende Bestandteil ein Isolator, seine Leitfähigkeit mithin gleich Null, so ist die Leitfähigkeit der Kombination bei beliebigem spezifischen Widerstand des eingesprengten Bestandteils gleich Null. Ist dagegen der eingesprengte Bestandteil ein Isolator, so ist die Leitfähigkeit der Kombination gleich der des zusammenhängenden Bestandteils für sich betrachtet.

Herr Benedicks teilt als qualitatives Ergebnis seiner Versuche das folgende mit:

I. Ist der eingesprengte Bestandteil der besser leitende, so ist die Leitfähigkeit der Kombination bedeutend geringer, als dem linearen Gesetze entspräche, der Widerstand dagegen „kommt einer Geraden ziemlich nahe“.

II. Ist der eingesprengte Bestandteil der schlechtere Leiter, so zeigt sich „die Leitfähigkeit, soweit die Genauigkeit der Bestimmung ein Urteil gestattet, als eine lineare Funktion der Zusammensetzung“.

Hieraus glaubt Herr Benedicks ohne weiteres schließen zu dürfen, daß in der Natur bei den Legierungen Fall II (lineare Leitfähigkeit) realisiert ist, daß der besser leitende Bestandteil jedenfalls ein zusammenhängendes Ganze bilden muß und weiter, „daß das Guertlersche Modell überhaupt nicht den tatsächlichen Verhältnissen der wirklichen Legierungen entspricht“.

Ein Blick auf die beiden Kurventafeln S. 41 und 42 der Guertlerschen Arbeit oder noch besser in die Tabellen von Matthiesen, nach denen sie gezeichnet sind, zeigt, daß bei den in Betracht kommenden Legierungen durchgehends weder der Widerstand, noch die Leitfähigkeit einen linearen Verlauf zeigen. Die von Matthiesen gemessenen numerischen Werte des Widerstandes mischkristallfreier Legierungen liegen vielmehr zwischen den beiden Werten, die sich bei linearer Abhängigkeit des Widerstandes, bzw. der Leitfähigkeit von der Volumkonzentration ergäben.

Es deckt sich also das von Herrn Benedicks mitgeteilte Versuchsergebnis seiner Anordnung weder im Falle I noch im Falle II mit dem Verhalten der hier in Betracht kommenden Legierungen, und zwar nicht einmal qualitativ. Dieses Versuchsergebnis ist daher — ganz abgesehen von der von Herrn Benedicks selbst festgestellten gewissen Unsicherheit seiner Ergebnisse — ganz ungeeignet, als Kri-

terium dafür herangezogen zu werden, ob der Fall I oder der Fall II in der Natur bei den Legierungen verwirklicht ist. Es kommt somit für die Frage nach der Berechtigung oder Nichtberechtigung des von Guertler erdachten Modells nicht in Betracht.

Abschließend sei gestattet, das Tatsächliche kurz zusammenzufassen.

1. Die klassischen Versuche von Matthiesen zeigen, daß bei Legierungen der mischkristallfreien Art sowohl der Widerstand, als auch die Leitfähigkeit sich nicht genau linear aus den Werten der Bestandteile ergeben; die experimentell von Matthiesen gefundenen Werte liegen zwischen den beiden Werten, welche Linearität des Widerstandes einerseits, der Leitfähigkeit andererseits ergeben würde.

2. Das gleiche Verhalten zeigt die von Guertler ins Auge gefaßte räumliche Schachbrettanordnung. „Man erhält im ersteren Falle $\left(\frac{W_1 + W_2}{2}\right)$ den Widerstand zu groß, im letzteren $\left(\frac{2\,W_1\,W_2}{W_1 + W_2}\right)$ zu klein" (Guertler, a. a. O., S. 37).

3. Es kann sich also nur darum handeln, festzustellen, wo zwischen den beiden, durch die Erfahrung und Modell übereinstimmend gezogenen Grenzen der Widerstand liegt. Meine Arbeit, die sich einzig zur Aufgabe machte, das von Guertler mitgeteilte Modell daraufhin zu prüfen, hat — und zwar nicht bei einer, sondern bei allen Metallkombinationen, für welche Meßergebnisse von Matthiesen vorliegen — gezeigt, daß der numerische Wert des Widerstandes des Guertlerschen Modells gerade dort liegt, wo es die Erfahrung an den von Matthiesen untersuchten Metallegierungen lehrt.

4. Mit der Frage, ob einzelne Elementarbestandteile der beiden Legierungskomponenten direkt leitend zusammenhängen oder nicht, hat das Guertlersche Modell zunächst nichts zu schaffen. Man sieht jedoch sofort, daß bei einer im Typus dem Guertlerschen Modell entsprechenden Legierungsstruktur, bei der keine mathematisch scharfen Kanten in Betracht kommen, die Elementarbestandteile beider Komponenten sehr wohl mehr oder weniger zusammenhängen können. Auch wenn es somit auf irgendeinem Wege gelingen sollte, den von Benedicks behaupteten Zusammenhang der Bestandteile der einzelnen Legierungskomponenten untereinander direkt nachzuweisen, so würde damit das Guertlersche Modell noch nicht aufhören, eine zulässige und brauchbare Hilfsvorstellung zu bilden.

5. In seinem Treatise (I. Bd. der deutschen Ausgabe, S. 456) hat Maxwell den räumlichen Fall behandelt, daß Kugeln von bestimmter Leitfähigkeit in einem Medium von hiervon abweichender Leitfähigkeit

eingebettet sind und für den Fall, daß die Kugeln sich nicht gegenseitig beeinflussen, die folgende Formel ermittelt:

$$W = \frac{2W_1 + W_2 + p(W_1 - W_2)}{2W_1 + W_2 - 2p(W_1 - W_2)}.$$

Hierbei bedeutet W_1 den spezifischen Widerstand der eingesprengten Kugeln, W_2 den des zusammenhängenden Mediums und p die Verhältniszahl des Kugelvolums zum Gesamtvolum. W ist dann der spezifische Widerstand der Kombination. Für eine Legierung von 50 Proz. Volumkonzentration wird $p = \frac{1}{2}$ und

$$W = \frac{5W_1 + W_2}{2W_1 + 4W_2} \cdot W_2.$$

Diese Formel von Maxwell ergibt für die Legierung $Pb - Cd$ (Widerstand des Bleis 21,68, Widerstand des Kadmiums 7,58):

Cd-Kugeln (besser leitendes Material) in Blei . . . . $W = 12,68$
Pb-Kugeln (schlechter „ „) in Kadmium . . $W = 11,93$
der von Matthiesen gefundene Legierungswiderstand . $W = 12,18$
und der von Lichtenecker berechnete . . . . . . $W = 12,24$
liegen beide etwa in der Mitte dieses Intervalls[1]).

Zur besseren Übersicht seien alle auf die Legierung $Pb - Cd$ bezüglichen Werte in der folgenden Tabelle zusammengestellt, die mit Ausnahme der aus der Maxwellschen Formel berechneten, unverändert meiner Arbeit vom Jahre 1909 entnommen sind.

W der Bestandteile		W berechnet als lin. Funktion		W berechn. nach Maxwell Besserer Leiter		W berechnet nach Lichtenecker	W gemessen von Matthiesen
Pb	*Cd*	des Widerstands	der Leitfähigkeit	eingesprengt	zusammenhängend		
21,68		14,63		12,68		**12,24**	**12,18**
	7,58		11,23		11,93		

Die beiden Zahlenwerte, zu denen die Maxwellsche Formel führt, stehen somit sowohl mit den Messungen von Matthiesen als auch mit meiner im Jahre 1909 durchgeführten Berechnung vollkommen im

1) Bei den übrigen von Matthiesen gemessenen Legierungen fällt dieses Intervall wegen des geringen Unterschiedes der spezifischen Widerstände der Legierungskomponenten kleiner aus als der Unsicherheitsbereich der Messungen.

Einklang. Daß der experimentell gefundene Wert Matthiesens sich innerhalb des Intervalls beider nach Maxwell berechneter Werte befindet, deutet darauf hin, daß sowohl untereinander zusammenhängende, als auch isoliert eingesprengte Partien des besser leitenden Bestandteils in der Legierung vorhanden sein können.

Herrn Prof. Dr. Ritter v. Geitler danke ich bestens für den Hinweis auf die Abhandlung von Herrn Benedicks, die mir zufolge meiner Dienstleistung bei der Fliegertruppe nicht bekannt geworden war.

Wien, am 3. Mai 1917.

(Eingegangen 8. Mai 1917.)

Über die Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten.

Von **Carl Benedicks.**

Mit 2 Figuren im Text.

1. Einleitung.

In einer in diesem Jahrbuch erschienenen Arbeit[1]) habe ich u. a. eine Methode angegeben, mit der die elektrische Leitfähigkeit eines beliebigen zweidimensionalen Aggregates experimentell bestimmt werden kann. Es wurde u. a. geschlossen, daß das von W. Guertler[2]) versuchsweise benutzte Schachbrettmodell den tatsächlichen Verhältnissen bei den metallischen Aggregaten nicht entspricht. Da eine von K. Lichtenecker[3]) durchgeführte (nur als approximativ angegebene) Rechnung, die auf diesem Modelle gebaut war, nach der Angabe dieses Forschers mit der tatsächlichen Leitung in den metallischen Aggregaten gut übereinstimmen sollte, wurde ohne näheres Eingehen geschlossen, daß in der fraglichen Rechnung eine — oder mehrere — Ungenauigkeiten stecken müssen.

Gegen diese Schlußweise hat nun Herr Lichtenecker[4]) recht kräftig opponiert. Man wird unbedingt Herrn Lichtenecker darin recht geben, daß meine Messungen, die nur zweidimensional sind,

1) C. Benedicks, dieses Jahrbuch **13**, 351, 1916.
2) W. Guertler, dieses Jahrbuch **5**, 17, 1908.
3) K. Lichtenecker, Phys. Zeitschr. **10**, 1005, 1909.
4) K. Lichtenecker, dieses Jahrbuch **14**, 466, 1917.

nicht ohne weiteres mit seinen Rechnungen, die dreidimensionale Gültigkeit beanspruchen, zu vergleichen sind. Ohne weiteres war dies zwar nicht geschehen, die fragliche Verallgemeinerung auf drei Dimensionen war aber außerordentlich kurz abgefaßt.

Dies gibt mir Veranlassung einen strikten Vergleich anzustellen (Abschn. 3), um zu erfahren, ob hier möglicherweise von meiner Seite eine unzutreffende Kritik ausgeübt worden ist; weiter fühle ich mich veranlaßt meine Messungsresultate in vollständigerer Form (Abschn. 2) mitzuteilen (sie wurden der Kürze wegen nur graphisch gegeben [1]).

2. Experimentelle Bestimmungen.

Es sei daran erinnert, daß die Methode folgendermaßen charakterisiert ist: Eine dünne quadratische Platte aus *Hg*, mit dicken Elektroden versehen, wird an geometrisch bestimmten Stellen in genau meßbarer Weise (etwa mit Zelluloidscheiben) verdickt oder verdünnt: diese Stellen entsprechen einem eingelagerten Leiter (derselben Begrenzung) von größerer oder geringerer Leitfähigkeit.

Durch Zelluloidscheiben mit geeigneten Ausschnitten kann das Schachbrettmodell (zweidimensional) sehr genau realisiert und gemessen

Tabelle I.

Nr.	Dicke mm	Form des Ausschnittes	Durchmesser [2] D mm	Fläche A cm²	A : 49,00
—	(0,78	*Hg*-Grundplatte	70,0	49,00)	— —
1	0,77	Kreis	35,0	9,62	0,197
2	0,755	„	50,0	19,63	0,401
3	0,78	„	55,7	24,37	0,498
4	0,78	„	61,2	29,42	0,601
5	0,78	Quadrat	35,0	12,25	0,250
6	0,775	2 diagonal gestellte Quadrate	35,0	24,50	0,500
7	2,09	„ „	35,0	24,50	0,500
8	2,09	Kreis	55,7	24,37	0,498
9	2,09	Rektangel [3])	— —	8,76	0,179

1) Die in Aussicht gestellten eingehenden Bestimmungen von Herrn Cand. phil. J. Sundquist sind von ihm wegen anderer Arbeit verschoben worden.

2) Bzw. Seitenlänge.

3) Vgl. S. 474.

werden; dabei sind beide „Bestandteile“ (von verschiedener Plattendicke) in bezug auf die Stromzuleitung gleich berechtigt. (Vgl. unten S. 475.)

Daß es auch bei genauer Arbeit zulässig ist, die verschiedene Leitfähigkeit durch verschiedene Dicke zu erzielen, geht u. a. aus gewissen Untersuchungen über hydrodynamische (und andere) Strömungslinien hervor[1]).

Die Dimensionen der benutzten Zelluloidscheiben (*G* der Fig. 8, a. a. O.) sind aus Tabelle I zu entnehmen[2]).

Einige ausgeführte Messungen.

A. Reproduzierbarkeit der gefundenen Werte.

Der Apparat wurde nach erfolgter Messung entleert, auseinandergenommen und wieder zusammengesetzt, usw. So wurden z. B. folgende Zahlen erhalten.

Tabelle II.

Temperatur etwa $+17^{0}$ C.

	W Widerstand in Ohm . 10^{-4}	Mittel
Hg-Grundplatte, ohne Scheibe	10,86	
	10,84	
	10,85	10,85
Mit Scheibe S (zentrale Lage)	7,04	
	7,05	
	7,06	
	6,97	7,04

Um diese gute Konstanz zu erzielen, ist es allerdings unbedingt notwendig, daß das *Hg* immer unter demselben Druck steht ($\pm$ 0,5 mm); bei variierendem Druck treten Volumänderungen auf, welche den Widerstand merkbar beeinflussen.

B. Einfluß der Lage des Ausschnittes.

Folgende Bestimmungen sind mit Scheibe 1 erhalten (kreisförmiger

1) H. S. Hele-Shaw u. A. Hay, Proc. Roy. Soc. London **67**, 234. 1900; C. R. **132**, 1306, 1901.

2) Dieselben wurden, wie der ganze Apparat, vom Mechaniker des Instituts Herrn C. Artur Andersson mit großem Geschick hergestellt.

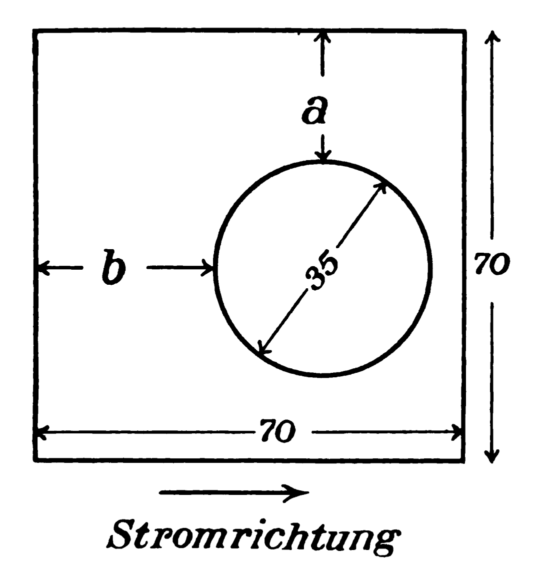


Fig. 1.

Ausschnitt 35,0 mm); die Lage des Ausschnittes ist durch die Größen *a* und *b* (Fig. 1) bestimmt.

Tabelle III.
Temperatur etwa + 17° C.

a mm	*b* mm	*W* in Ohm. 10^{-4}
17,5	17,5	9,96
17,5	8,0	9,88
17,5	0,0	9,85
0,0	17,5	10,08

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß eine kleine Abweichung von der zentralen Lage belanglos ist, da die Abweichungen überhaupt klein sind. (Es wurde nicht näher untersucht, inwieweit die gefundenen Abweichungen von einer eventuellen geringen Keilförmigkeit der Grundplatte abhängen können.)

C. Einfluß einer Drehung des (nicht runden) Ausschnittes.

Mit Scheibe 5 (quadratischer Ausschnitt von 35 mm Seite) in zentraler Stellung wurden folgende Beobachtungen erhalten. α bedeutet den Winkel zwischen den Seiten der Grundplatte mit denjenigen des Ausschnittes.

Tabelle IV.
Temperatur etwa + 16° C.

α	W in Ohm. 10^{-4}	W Mittel
0°	9,43	
"	9,42	
"	9,43	9,43
45°	9,24	
"	9,22	
"	9,26	9,24

Wenn die Diagonale der quadratischen Scheibe zu der Stromrichtung parallel ist ($\alpha = 45^0$), ist demgemäß der Widerstand etwas geringer — wie zu erwarten; der Unterschied beträgt aber bei diesem quadratischen Ausschnitt nur 2 Proz.

Ist der Ausschnitt von langgestreckter Form, wird der Unterschied allerdings vergrößert. Folgende Bestimmungen sind mit Scheibe 9 gewonnen, deren Ausschnitt ein (abgerundeter) Rektangel 60,2 × 14,9 mm ist, dessen Ecken durch Kreisbögen vom Halbmesser 5,0 mm abgerundet sind.

α bedeutet hier den Winkel zwischen Längsachse des Ausschnittes und (mittlerer) Stromrichtung.

Tabelle V.
Temperatur etwa + 16° C.

α °	W in Ohm. 10^{-4}	W Mittel
0	8,35	
"	8,37	
"	8,36	8,36
45	9,06	
"	8,95	
"	8,97	8,99
90	9,73	
"	9,67	
"	9,66	9,69

In dem Falle, wo die Länge des Ausschnittes (60 mm) beträchtlich ist im Vergleich mit der Kantenlänge der Grundplatte

(70 mm), beträgt die maximale Veränderung noch nicht 15 Proz. des mittleren Wertes (für $\alpha = 45^0$).

Es geht aus den angeführten Bestimmungen hervor, daß geringere Abweichungen in der Lage eines Ausschnittes, sowohl Verschiebung wie Drehung, bei den folgenden Hauptbestimmungen belanglos sind.

D. Hauptbestimmungen; Abhängigkeit vom Volumenprozent.

Nachdem obiges festgestellt war, konnte das eigentliche Problem in Angriff genommen werden. Zunächst wurde der Fall untersucht, daß der besser leitende Bestandteil, das heißt derjenige Teil der Quecksilberplatte, dem die größere Dicke zukam, als kreisförmige Scheibe (I) in der Mitte der weniger gut leitenden quadratischen Grundplatte (II) eingebettet war.

Die anzunehmende spezifische Leitfähigkeit der Grundplatte II geht aus den direkten Bestimmungen in der Thomsonbrücke hervor. Die spezifische Leitfähigkeit der Scheiben I ist ihrer Dicke proportional (für Nr. 1 bis 4 ist die Dicke nahezu 0,78 + 0,78 = 1,56 mm, für Nr. 8 0,78 + 2,09 = 2,87 mm).

Die Messungen sind in Tabelle VI zusammengestellt worden. Darin wird auch angeführt das Resultat der Bestimmungen mit den Scheiben 6 und 7 (2 diagonal gestellte Quadrate). Ich muß bemerken, daß es in meiner früheren Arbeit ungeeignet war, auch diese Bestim-

Tabelle VI.
Temperatur etwa 16—17° C.

Nr. der Scheibe	Form des Ausschnittes	Dicke mm	n	W in Ohm. 10^{-5}	$1/W$ Mho. 10^2
—	Grundplatte	0,78	0,000	109,4	9,14
1	Kreis	„	0,197	100,3	9,97
2	„	„	0,401	92,3	10,83
3	„	„	0,498	86,5	11,56
4	„	„	0,601	81,5	12,27
5	Quadrat, ‖ gestellt	„	0,250	97,8	10,22
6	Diagonal gestellte Quadrate	„	0,500	86,6	11,55
7	„	2,09	0,500	69,9	14,31
8	Kreis	„	0,498	70,4	14,20
—	(Grundplatte)	1,56	1,000	54,7	18,28
—	„	2,87	1,000	29,7	33,7

mungen unter der Überschrift gut leitende Scheibe in weniger gut leitender Platte anzuführen, denn dies kann leicht zu der irrigen Meinung führen, daß die beiden Quadratenpaare „von Haus aus nicht gleich berechtigt sind", wie K. Lichtenecker neulich vermutet hat.

In der Tat sind beide Quadratenpaare sehr genau gleichberechtigt, und realisieren also auch recht genau das Fundamentalgebiet einer zweidimensionalen Schachbrettanordnung[1]).

Als n wird angegeben der Bruchteil der Fläche des besser leitenden Bestandteiles zur Gesamtfläche; n entspricht also (im zweidimensionalen Falle) der Volumenkonzentration.

Die Werte von W der zwei letzten Zeilen sind aus der Dicke berechnet.

Die Werte der Tabelle VI liegen der in der früheren Mitteilung gegebenen graphischen Darstellung (Fig. 9) zugrunde; im allgemeinen sind sie die Mittel aus etwa 4 Einzelbestimmungen.

Da für das Folgende den mit Scheibe 6 gewonnenen Bestimmungen (zweidimensionales Schachbrettmodell) besonderes Interesse zukommt, seien noch als Beispiel die Einzelbestimmungen gegeben.

Tabelle VII.

Nr. der Scheibe	Form des Ausschnittes	W in Ohm. 10^{5}
6	Diagonal gestellte Quadrate	86,5
,,	,,	85,7
,,	,,	86,4
,,	,,	86,2
,,	,,	87,3
,,	,,	87,5
		86,6 ± 0,9

Die Bestimmungen, welche der zweiten Figur (Fig. 10) zugrunde liegen, werden in Tabelle VIII gegeben. Sie waren in der Weise gewonnen, daß 0,41 mm dünne runde Kartonscheiben (1'—4') von genau demselben Durchmesser wie die Ausschnitte 1—4 der Tabelle I als zentrale Einlage benutzt wurden. Dabei war die Hg-Grundplatte etwas dicker genommen (1,19 mm), damit kleine Unebenheiten der Scheiben nicht zu großen Einfluß ausüben sollten.

1) Vgl. S. 374, l. c.

Tabelle VIII.

Nr. der Einlage	Form der Einlage	Dicke mm	n	W Ohm.10^{-5}	Mittel	$1/W$
—	Grundplatte	1,19	0,000	77,5		
	"	"	"	78,0		
	"	"	"	78,4	78,0	12,82
1′	Kreis	0,41	0,197	83,6		
	"	"	"	83,4		
	"	"	"	83,5	83,5	11,98
2′	"	"	0,401	89,3		
	"	"	"	89,3		
	"	"	"	89,2	89,3	11,20
3′	"	"	0,198	94,0		
	"	"	"	94,5	94,2	10,61
4′	"	"	0,601	98,1		
	"	"	"	97,5	97,8	10,22
—	(Grundplatte)	0,78	1,000	—	119	8,40

Der Widerstand der letzten Zeile ist aus der Dicke berechnet worden ($= 78{,}0 \cdot 1{,}19/0{,}78 = 119$). Die Druckverhältnisse waren in dieser Reihe nicht ganz dieselben wie in Tabelle VI, so daß die Beobachtungen nur unter sich genau vergleichbar sind.

Betreffend den aus diesen Beobachtungen zu ziehenden allgemeinen Schlußfolgerungen wird auf die frühere Arbeit verwiesen.

Hoffentlich wird man aus den angeführten Originalbeobachtungen finden, daß die Beobachtungen einen bedeutend mehr quantitativen Charakter besitzen, als es vielleicht aus der Kürze der früheren Arbeit geschlossen werden konnte.

3. Experimentelle Kontrolle von K. Lichteneckers Berechnungsmethode.

Wenn die Lichteneckersche Rechnungsmethode für den dreidimensionalen Fall richtig sein soll, muß sie unbedingt auch für den einfacheren zweidimensionalen Fall anwendbar sein.

Wir werden nun eine solche Rechnung durchführen, um zu erfahren, ob das Resultat mit den direkten Messungen stimmt.

Dabei ist Herrn Lichteneckers Vorgang genau Folge zu leisten. Nur auf einem Punkt ist es, wie es sich herausgestellt hat, nötig, mathematisch genauer vorzugehen.

Angenommen sei also eine einzige horizontale Schicht von (zweidimensional) schachbrettartig angeordneten Würfeln aus zwei Stoffen verschiedenen Leitwiderstandes, W_1 bzw. W_2. Die Stromlinien bzw. Äquipotentiallinien mögen verlaufen etwa wie in Fig. 2 veranschaulicht (W_1 ist also der Widerstand des besser leitenden Bestandteiles). — Ein solches Ausschweifen der Stromlinien, bzw. Äquipotentiallinien, ist jedoch in vertikaler Richtung ausgeschlossen: beide Linienscharen müssen ja in einem Vertikalschnitt als gerade Linien verlaufen (da nur eine einzige Schicht vorhanden ist).

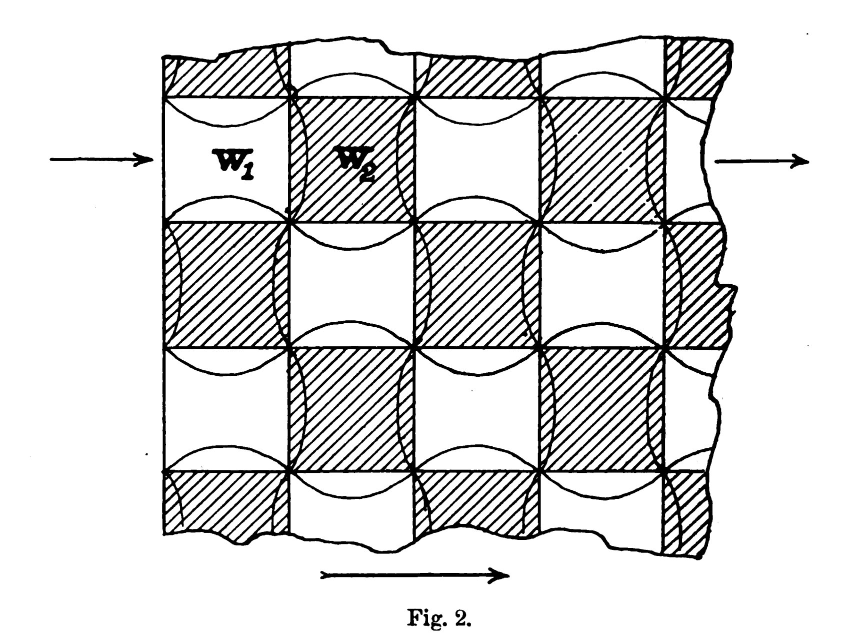


Fig. 2.

Wir folgen nun genau Herrn Lichtenecker: „Die zwischen den Materialgrenzen einerseits und den Strömungs-, bzw. Äquipotentialflächen andererseits liegenden Gebiete sind kongruente flache Segmente, für die bei der Berechnung parallellipipedische Platten gleichen Widerstandes substituiert werden.“ Dabei muß im Auge behalten werden, daß die Differenz der spezifischen Widerstände W_1 und W_2 „nicht gar zu bedeutend“ sein darf, wenn diese Substitution zulässig sein soll.

Wenn nun zuerst der Widerstand nach Stromlinien berechnet wird, bekommen wir genau wie im dreidimensionalen Falle den Widerstand der Platte W

$$W = \frac{l}{q} \cdot \frac{W_1 + W_2}{2} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{W_1}{d_1}\right)\left(1 + \frac{W_2}{d_1}\right)},$$

wo l = Länge des Aggregates in der Stromrichtung (= Anzahl der Würfel, deren Kantenlänge = 1), q = Breite des Aggregates, und d_1 = (äquivalenter) Widerstand der genannten, zu einem Würfel gehörenden Segmente. Da im zweidimensionalen Falle nur 2 solche vorhanden sind (nicht 4 wie im dreidimensionalen), bekommen wir

$$d_1 = \frac{W_1}{2 h_1},$$

indem wir mit h_1 die Höhe der (in bezug auf die Stromlinien) äquivalenten Platte bezeichnen.

Somit erhalten wir

$$W = \frac{l}{q} \cdot \frac{W_1 + W_2}{2} \cdot \frac{1}{1 + 2\left(\frac{W_2}{W_1} - 1\right) h_1 - 4 \frac{W_2}{W_1} h_1^2} \qquad (1)$$

„Damit ist der Widerstand, nach Stromfäden berechnet, angegeben".

Es soll alsdann der Widerstand desselben Aggregates nach Äquipotentialschichten berechnet werden. Indem wir hier die Höhe der in bezug auf die Äquipotentiallinien äquivalenten (fiktiven) Platten mit h_2 bezeichnen, erhalten wir (genau wie beim dreidimensionalen Falle):

$$W = \frac{l}{q} \cdot \frac{2 W_1 W_2}{W_1 + W_2} \left(1 + 2\left(\frac{W_2}{W_1} - 1\right) h_2 - 4 \frac{W_2}{W_1} h_2^2\right) \qquad (2)$$

Ist die Betrachtungsweise gestattet, müssen nun die beiden Ausdrücke (1) und (2) gleichgesetzt werden können. Wie ersichtlich, ist dadurch eine Bestimmung der unbekannten Größe h_1 und h_2 ausgeschlossen, wenn nicht noch eine Gleichung zwischen h_1 und h_2 gewonnen werden kann.

K. Lichtenecker macht stillschweigend die Annahme

$$h_1 = h_2 \qquad (3)$$

Nun ist zwar (3) die für die folgende Rechnung einfachste Annahme. Sie bleibt aber — dies muß ausdrücklich hervorgehoben werden — eine unbewiesene Annahme, denn aus dem Umstande, daß die fraglichen Stromlinien und Äquipotentiallinien durch die Quadratenecke gehen müssen und dabei zueinander senkrecht verlaufen, folgt keineswegs, daß sie kongruente Kurven darstellen müssen[1]). Ich brauche nur als Beispiel den ähnlichen Fall konfokaler Ellipsen und Hyperbeln anzu-

1) Sie könnten z. B. etwa wie in Fig. 3 verlaufen.

führen[1]). Auch für den Fall, daß die Ausschweifungen der Kurven sehr klein sind, könnte sehr wohl immer noch

$$h_1 = K \cdot h_2$$

gelten, wo K eine im allgemeinen von 1 verschiedene Konstante ist.

Daß gerade $K = 1$ sein muß, ist wenigstens in keiner Weise bewiesen worden.

Es ist sogar von Herrn Lichtenecker dieser wichtige Punkt der Rechnung mit keinem Wort erwähnt worden. Wir wollen jedoch versuchsweise (3), d. h. $K = 1$, annehmen; es fallen dann die Indizes von h in (1) und (2) weg. Führen wir weiter die Verkürzung ein:

$$1 + 2\left(\frac{W_2}{W_1} - 1\right)h - 4\frac{W_2}{W_1}h^2 = H,$$

bekommen wir aus (1) und (2)

$$\frac{W_1 + W_2}{2} \cdot \frac{1}{H} = \frac{2\,W_1\,W_2}{W_1 + W_2} \cdot H;$$

also

$$H = \pm \frac{W_1 + W_2}{2\sqrt{W_1\,W_2}}.$$

Dies ergibt schließlich, in (1) oder (2) eingesetzt, das einfache Schlußresultat:

$$W = \frac{l}{q}\sqrt{W_1\,W_2}. \qquad (4)$$

Dies erscheint recht interessant: während der spezifische Widerstand des fraglichen Aggregates nicht als arithmetisches Mittel — $(W_1 + W_2)/2$ — ebenso nicht als harmonisches Mittel — $2\,W_1\,W_2/(W_1 + W_2)$ — wäre er als geometrisches Mittel — $\sqrt{W_1\,W_2}$ — zu berechnen.

Ob dies zutrifft, kann nur durch direkten Vergleich mit der Erfahrung eruiert werden. Zu diesem Zweck entnehmen wir aus Tabelle VI zunächst die Beobachtungen, welche das Fundamentalgebiet der zweidimensionalen Schachbrettmodelle realisieren (Nr. 6, 7); diese sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Es ist nicht die Rede davon, daß die nach Lichteneckers Methode berechneten Werte als mit den Beobachtungen übereinstimmend zu bezeichnen wären. In ersterem Falle, wo das Verhältnis $W_2/W_1 = 2$ ist, beträgt die Abweichung 10,6 Proz. des beobachteten Wertes. Im zweiten Falle (bis jetzt unpubliziert, aber der Kontrolle wegen zu

---

1) Vgl. z. B. Taf. XI in Maxwells Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Deutsche Ausgabe I, Berlin 1883.

Tabelle IX.

Nr. der Scheibe	W_2	W_1	W berechnet nach Lichteneckers Methode	W beobachtet	Abweichung in Proz. des beobacht. W
6	109,4	54,7	77,4	86,6	10,6
3	„	„	„	86,5	„
7	109,4	29,7	57,0	69,9	18,5
8	„	„	„	70,4	„

gleicher Zeit wie die anderen Messungen ausgeführt), wo $W_2/W_1 = 3,7$ ist, beträgt die Abweichung sogar 18,5 Proz.

Wie in Tab. VII ersichtlich, stimmen die Einzelbestimmungen für Nr. 6 auf weniger als 1 Proz. überein; als experimentelle Kontrolle dient auch der Umstand, daß eine zirkuläre Scheibe, für die $n = 0,50$ ist (Nr. 3 und 8), sehr nahezu denselben Widerstand ergibt wie die zweidimensionalen Schachbrettmodelle.

Die Abweichung ist so groß und scheint mir so sicher festgestellt, daß wir schließen müssen, entweder 1. daß die Annahme (3) nicht gestattet ist, oder 2. daß die Berechnung mittelst der angenommenen substituierten Platten nicht angängig ist, oder endlich 3. daß beide Annahmen unzutreffend sind.

Am wahrscheinlichsten ist wohl die erste Möglichkeit, d. h., daß die Diskrepanz entstanden ist durch die unbewiesene Annahme (3), welche voraussetzt, daß Stromlinien und Äquipotentiallinien kongruent sind.

Da es sich somit ergeben hat, daß die Rechnungsmethode für den zweidimensionalen Fall ein unrichtiges Resultat ergibt, liegt keine Veranlassung vor, sie als für den dreidimensionalen richtig anzunehmen. Der Grund dafür, daß eine gewisse Übereinstimmung mit den an wirklichen Legierungen gemachten Beobachtungen dessen ungeachtet konnte gefunden werden, werden wir im nächsten Abschnitt näher auseinandersetzen.

4. Ist Leitfähigkeit oder Leitwiderstand in den Legierungsaggregaten eine lineare Funktion vom Volumenprozent?

Es ist wohl verständlich, wenn meine Bemerkung, daß das Resultat von K. Lichtenecker angeblich recht gute Übereinstimmung mit

den Messungen Matthiesens ergab[1]), diesem Autor unbefriedigend vorkommt. Es ist nun meine Aufgabe eingehend anzugeben, was ich mit dem genannten Ausdruck gemeint habe, um so mehr als mir dies Gelegenheit geben wird auf eine in der Literatur vorhandene irrige Meinung hinzuweisen, die in meiner Arbeit der Kürze wegen übergangen wurde.

Herr Lichtenecker schreibt:

„Ein Blick auf die beiden Kurventafeln Seite 41 und 42 der Guertlerschen Arbeit oder noch besser in die Tabellen von Matthiesen, zeigt, daß bei den in Betracht kommenden Legierungen durchgehends weder der Widerstand, noch die Leitfähigkeit einen linearen Verlauf zeigen" (von mir gesperrt).

Diese Behauptung muß leider bestritten werden, und zwar aus folgendem Grunde.

Tatsächlich wurde in Matthiesens, in musterhafter Weise ausgeführten und eingehend diskutierten klassischen Arbeit mit aller Deutlichkeit hervorgehoben, daß gerade die Leitfähigkeit (nicht Widerstand) von der Volumenkonzentration linear abhängt. Dies Resultat ist von H. Le Chatelier und von der ganzen einschlägigen Literatur ohne weiteres übernommen worden, auch von W. Guertler[2]) in seiner älteren Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.

Inzwischen ist W. Guertler[3]) auf die an sich gute Idee gekommen nachzuprüfen, inwieweit dasselbe nicht mit ebenso großem Recht vom Widerstand gesagt werden könnte. Zu diesem Zweck entstanden die zwei vom K. Lichtenecker jetzt erwähnten Figuren, Seite 41 und 42: als Resultat gab W. Guertler an, daß „bei mischkristallfreien Legierungen vorerst sowohl der Widerstand, als auch die Leitfähigkeit als annähernd lineare Funktionen der Volumenkonzentration angesehen werden können". Leider ist dieses (sich selbst widersprechendes!) Abstandnehmen von der früheren akzeptierten Meinung nicht in eingehender Weise diskutiert worden. Tatsächlich wurde von W. Guertler ausdrücklich zugegeben, daß für drei unter den fünf untersuchten Systemen, die Linearität der Leitfähigkeit „recht exakt ist"; nur bei den zwei übrigen sind deutliche Abweichungen vorhanden. Da die Frage also als bis jetzt unentschieden (3 für, 2 gegen die ursprüngliche Meinung!) gelten kann, muß die nötige Diskussion hier erfolgen.

1) a. a. O. S. 380.

2) W. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51,** 397, 1906.

3) W. Guertler, dieses Jahrbuch **5,** 17, 1908.

Wir wissen nunmehr, daß die außerordentlich große Veränderlichkeit der Leitfähigkeit, welche Matthiesens B-Gruppe kennzeichnet, davon abhängt, daß auch minimale Mengen von einem Metall gelöster Fremdmetalle (Fremdstoffe) eine auffallend große Verminderung seiner Leitfähigkeit herbeiführen.

Demnach sind wir nicht berechtigt, von einer eventuellen Löslichkeit (Mischkristallbildung) bei den fraglichen fünf „mischkristallfreien" Legierungen abzusehen.

In folgender Tabelle X sind die fraglichen Metallpaare so geordnet, daß sie zunächst eine Reihe zunehmender Löslichkeit darstellen sollen. Benutzt wurden die Schmelzdiagramme wie sie in K. Bornemanns Die binären Metallegierungen gegeben werden[1]). Es liegt in der Natur der Sache, daß die aus den Diagrammen entnommenen Löslichkeiten wenig genau sind; wo z. B. Null steht, ist im allgemeinen eine geringe Löslichkeit (von, sagen wir, etwa $=1$) nicht ausgeschlossen. Bei annähernd gleicher Löslichkeit (beide erste, beide letzte Zeilen) steht zuerst dasjenige System, wo die Metalle im periodischen Schema am nächsten stehen. Es hat sich nämlich herausgestellt[2]), daß im allgemeinen ein gelöstes Metall II den Widerstand eines Metalles I pro Atomprozent um so weniger erhöht, je näher sich die Metalle im periodischen Schema vorfinden.

Tabelle X.

Metallpaar				W				$\triangle W$	
M_1	löst At.-Proz. M_2	löst At.-Proz. M_1	M_2	Annahme W linear	Annahme[3]) $1/W$ linear	beobachtet	berechnet Lichten.	Matthiesen (6—7)	Lichtenecker (8—7)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cd	0	1	*Zn*	6,86	6,78	6,86	6,81	—0,08	—0,05
Cd	0	1	*Sn*	11,05	9,96	10,00	10,31	—0,04	+0,31
Sn	4	0	*Zn*	10,33	8,63	8,80	9,17	—0,17	+0,37
Pb	10	0	*Sn*	18,10	17,39	17,58	17,65	—0,19	+0,07
Pb	9	0	*Cd*	14,63	11,23	12,18	12,24	—0,95	+0,06

1) Betreffend *Cd—Zn* vgl. C. Benedicks u. R. Arpi, Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 250, 1914.

2) C. Benedicks, Jern-Kontorets Annaler 1916, 35 (schwedisch).

3) Nach Matthiesen.

Wie ersichtlich, kann eine Zergliederung der fünf Systeme in zwei Untergruppen vorgenommen werden, je nachdem die gegenseitige Löslichkeit unerheblich ist (unter 5 Atomproz.), oder beträchtlich (etwa 10 Atomproz.).

Fassen wir die erste Gruppe zuerst ins Auge; nur hier sind reine Verhältnisse zu erwarten. Wegen allzu großer Gleichheit ihrer Widerstände eignen sich die Metalle der ersten Zeile nicht zu einer Entscheidung. Die übrig bleibenden Paare, *Cd—Sn* und *Sn—Zn* sind aber höchst lehrreich.

Zuerst bemerken wir, daß die in dem fünften Spalt gegebenen *W*-Werte, welche aus der Annahme: *W* lineare Funktion von Volumenprozent hervorgehen, wie K. Lichtenecker richtig hervorgehoben hat, von den Beobachtungen Matthiesens (Spalte 7) stark abweichen, wenigstens mehr als die von K. Lichtenecker berechneten Werte (Spalte 8) bedeuten.

Es ist nun zu bedauern, daß dieser Autor sich begnügt hat diese *W*-linear-Werte anzugeben (Spalte 5) und in seiner Zusammenstellung keinen Vergleich angestellt hat mit denjenigen Werten, die nach Matthiesens Annahme: Leitfähigkeit $1/W$ linear, gewonnen werden[1]).

Diese Werte müßten deshalb von mir hinzugefügt werden (Spalte 6); die übrigen *W*-Werte sind Herrn Lichteneckers Tabelle entnommen.

Es muß nun bei diesen Metallpaaren festgestellt werden, daß die nach Matthiesen berechneten Werte entschieden besser stimmen als die von K. Lichtenecker berechneten (vgl. Spalte 9 und 10). Bei dem System *Cd—Sn*, wo die Löslichkeit am geringsten ist, fällt der nach Matthiesen berechnete Wert nur 0,04 unter den beobachteten, bei *Sn—Zn*, wo die Löslichkeit als eine höhere gefunden wurde, liegt er 0,17 unter dem beobachteten; beide Werte sind, dem Absolutwert nach, erheblich geringer als diejenigen (0,31, bzw. 0,37), welche K. Lichtenecker gefunden hat. Sehr bezeichnend ist ferner das Vorzeichen: nach Matthiesen berechnen sich Werte, die etwas geringer sind als die beobachteten: die Abweichung erklärt sich aus dem bekannten Einfluß der vorhandenen geringen Löslichkeiten.

Nach Lichtenecker berechnen sich (ebenfalls durchgehend) Werte, die höher sind als die beobachteten: die Abweichung kann durch keine metallographisch bekannte Tatsache erklärt werden.

Qualitativ dieselben Schlußfolgerungen ergeben die beiden übrigen

1) Nur in den späteren Bemerkungen findet sich ein derartiger Wert für *Cd—Pb*.

Systeme. Wegen der beträchtlichen Löslichkeiten (in *Pb*) ist zu erwarten, daß die berechneten Werte erheblich geringer sind als die beobachteten. Dies ist tatsächlich mit den nach Matthiesen berechneten (in steigendem Grade) der Fall; nach Lichtenecker dagegen berechnen sich immer noch Werte die etwas größer sind als die beobachteten. Es mag allerdings an sich verständlich sein, wenn die Geringfügigkeit der absoluten Werte dieser Abweichungen (0,07, 0,06) auf Herrn Lichtenecker einen starken Eindruck zugunsten seiner Rechnung gemacht hat.

Mit den unleugbar ein bißchen komplizierten metallographischen Löslichkeitsverhältnissen stimmt diese Geringfügigkeit der Abweichungen aber gar nicht.

Hoffentlich wird Herr Lichtenecker nunmehr meine Charakterisierung der angeblich recht guten Übereinstimmung mit Matthiesens Messungen verständlicher finden; in erheblich kürzerer Form als oben konnte ich die Sache nicht auseinandersetzen, und habe mich deshalb — vielleicht mit Unrecht — mit dem Hervorheben des Resultats begnügt.

Rekapitulation der Hauptpunkte.

Daß die von K. Lichtenecker durchgeführte Rechnung — bei aller Anerkennung des Sinnreichen in der Methode, und trotz scheinbar guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Matthiesen — doch nicht annehmbar ist, hängt insbesondere von folgenden Umständen ab.

A. An die Spitze zu stellen ist das in letzterer Zeit mit Unrecht bestrittene Resultat von Matthiesen: lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit (nicht des Widerstandes!) vom Volumenprozent. Vorhandene Abweichungen können restlos durch die gegenseitigen Löslichkeiten erklärt werden[1]).

B. Jedes für eine theoretische Berechnung brauchbare Modell — bei der von gegenseitiger Löslichkeit abgesehen wird — muß also unbedingt die fragliche Linearität der Leitfähigkeit wenigstens annähernd hervorgehen lassen.

C. Das von K. Lichtenecker benutzte räumliche Schachbrettmodell — das auch bei W. Guertlers orientierender Überschlagsrechnung

1) Für mehrere Systeme, wo eine Mischungslücke vorhanden ist, ergeben Matthiesens Bestimmungen ebenfalls eine sehr annähernde Linearität der Leitfähigkeit zwischen gewissen Grenzwerten; vgl. Matthiesens Originalfiguren für *Bi*—*Pb*, *Bi*—*Sn* in Phil. Trans. Roy. Soc. **149**, 161, 1859.

benutzt wurde — erfüllt diese Bedingung nicht. Im zweidimensionalen Falle ergibt sie nämlich eine bedeutend geringere Leitfähigkeit: die zwei gemessenen Fälle (mit $\frac{W_2}{W_1} = 2,0$, bzw. $= 3,7$; in Tab. IX angegeben) ergeben etwa 15, bzw. 30 Proz. höhere Widerstände als es der Linearität der Leitfähigkeit entspricht.

Der Zusammenhang des besser leitenden Bestandteiles ist demnach, im zweidimensionalen Falle, viel zu gering. Beim Übergang zum dreidimensionalen Falle dürfte dieser Zusammenhang nicht verbessert werden können, und demgemäß muß auch in diesem Falle das Modell zu hohen Widerstand ergeben.

D. Es ist festgestellt worden, daß die nach Lichteneckers Methode für das zweidimensionale Schachbrettmodell berechneten Widerstände etwa 10 bis 20 Proz. niedriger ausfallen als die beobachteten. Um diese Divergenz erklären zu können liegt es am nächsten zu vermuten, daß die Annahme, es seien Strom- und Äquipotentiallinien kongruent, nicht statthaft ist (zunächst für den zweidimensionalen Fall).

Nichts beweist, daß die Annahme richtiger wäre für den dreidimensionalen Fall: auch hier ist zu erwarten, daß die Berechnung einen viel zu niedrigen Widerstand ergibt.

E. Das Zusammenwirken der beiden Umstände, daß das benutzte Modell an sich zu hohe, die benutzte Rechnungsmethode an sich zu niedrige Widerstände ergibt, hat — wohl ganz zufälligerweise — dazu geführt, daß das Rechnungsresultat eine annähernde Übereinstimmung mit den Beobachtungen Matthiesens ergeben konnte.

F. Diese Übereinstimmung nur als eine annähernde und zufällige zu bezeichnen, erscheint durch den Umstand berechtigt, daß die (von früheren Forschern versäumte) Berücksichtigung der notwendigen Konsequenz der gegenseitigen Löslichkeit -- die bei den System $Pb—Sn$ und $Pb—Cd$ etwa 10 Atomprozent beträgt! — zu einer gänzlichen Umwertung der vorhandenen Differenzen führt (vgl. Tabelle X).

Wenn durch diese Analyse das durchaus Berechtigte in meiner gegen die fragliche Berechnungsweise gerichteten Kritik hervorgehen dürfte, so gebe ich doch gerne zu, daß es besser gewesen wäre, wenn meine diesbezüglichen Ausführungen nicht so summarisch gewesen wären.

Durch das Obige ist m. E. alles Wesentliche der von Herrn Lichtenecker erhobenen Einwände berücksichtigt worden. Hinzugefügt sei

nur noch, daß die von Maxwell gelieferte Berechnung der Leitung von Kugeln in einem leitenden Medium — welche Herr Lichtenecker jetzt herangezogen hat — nach Maxwells ausdrücklichen Angaben[1]) nur dann Gültigkeit beanspruchen kann, wenn das Volumen der Kugeln nur ein kleiner Bruchteil des Gesamtvolumens ist. Es ist also nicht ohne weiteres zulässig, die Maxwellsche Formel auf ein Verhältnis $p = 0,5$ anzuwenden. (Für $W_1 = 1$, $W_2 = 2$ und $p = 1$ ergibt die fragliche Formel $W = 0,857$ statt $W = 1,000$!) Trotz dem großen Interesse der Maxwellschen Rechnung dürfte sie meine experimentellen Bestimmungen in keiner Weise überflüssig machen.

Zusammenfassung.

Die Arbeit enthält:

1. Das Beobachtungsmaterial, das als Grundlage der in diesem Jahrbuch publizierten Schlußfolgerungen des Verf. über die Leitung in metallischen Aggregaten gedient hat;

2. eine Feststellung, daß Matthiesen richtig die Leitfähigkeit als lineare Funktion der Volumenkonzentration angegeben hat; etwaige Abweichungen finden durch Beachtung einer gegenseitigen Löslichkeit ihre Erklärung;

3. eine eingehende Analyse der verschiedenen Punkte der von K. Lichtenecker ausgeführten Berechnung des Widerstandes der metallischen Aggregate.

1) J. C. Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Deutsche Übers. I. Berlin 1883, S. 457.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 20. Juni 1917.)

Besprechungen.

Handbuch der Radiologie, herausgegeben von E. Marx, Band IV: W. Wien, Kanalstrahlen; A. Hagenbach, Lichtbogen; O. W. Richardson, Glühelektroden; E. Marx, Flammenleitung. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1917. Preis 48 M.

Der vorliegende Band IV des Handbuches der Radiologie ist der zweite, der bis jetzt während der Kriegszeit erschienen ist. Es ist ein anerkennenswertes Verdienst des Verlags, des Herausgebers und der beteiligten Mit-

arbeiter, daß dies unter den gegenwärtigen Verhältnissen möglich gemacht wurde.

Die Spitze des umfangreichen Bandes nimmt mit 210 Seiten der Artikel von W. Wien über die Kanalstrahlen ein. Niemand war wohl mehr als Wien zur Abfassung einer Einzelschrift über die Kanalstrahlen geeignet. Hat er doch die Erforschung der Kanalstrahlen in die richtige Bahn geleitet, in ihrer elektromagnetischen Analyse die Führung bis zuletzt behalten und auch für die Spektralanalyse der Kanalstrahlen grundlegende Arbeiten geliefert. Bei dieser Sachlage war von vornherein nicht zu fürchten, daß die Behandlung des Gegenstandes dadurch leiden würde, daß er seine eigenen Arbeiten und diejenigen seiner Schüler eingehender als diejenigen anderer Forscher besprechen würde. Es mag sein, daß dies an einigen Stellen der Fall ist. Aber nach meinem Dafürhalten hat darunter die Vollständigkeit und Sachlichkeit nirgends gelitten, der Artikel aber an Geschlossenheit und Vertiefung gewonnen. Die Literatur ist so vollständig erwähnt, daß der Leser zur genaueren Unterrichtung über Arbeiten einzelner Forscher leicht auf diese selbst zurückgreifen kann. Die Objektivität ist überall gewahrt, selbst in einer Frage, wo dies für Herrn Wien nicht leicht war. Es ist dies die Frage nach dem Träger der Linien, welche den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt zeigen. Hierüber hat ja zwischen ihm und mir eine zu keiner Einigung führende Aussprache stattgefunden. Er bleibt auch in seinem Artikel auf seinem früheren Standpunkt stehen, erwähnt indes auch meine ins Feld geführten Gründe. Welcher Standpunkt besser begründet ist, mag der Leser unter Heranziehung meines ausführlichen in diesem Jahrbuch (**14**, 139, 1917) erschienenen Berichtes über die Träger der Spektren der chemischen Elemente selbst beurteilen.

Der Artikel von Wien behandelt ziemlich gleichmäßig die elektromagnetische und die spektrale Analyse der Kanalstrahlen, so auch den Kanalstrahlen-Doppler-Effekt und den Effekt des elektrischen Feldes auf die Lichtemission der Kanalstrahlen und den eleganten von ihm selbst entdeckten Effekt der elektrodynamischen Zerlegung von Wasserstoffserienlinien in einem Magnetfeld.

Der folgende Artikel von A. Hagenbach über den Lichtbogen umfaßt 233 Seiten. Gegenüber den Büchern von Ayrton, Biegon von Czudnochowski und Monasch über den gleichen Gegenstand bedeutet er für den Physiker einen entschiedenen Fortschritt, insofern er die Physik des Bogens in den Vordergrund rückt und seine Technik kürzer behandelt. Freilich will es mir scheinen, daß Hagenbach noch eingehender als er es getan hat, die physikalische Analyse des Lichtbogens hätte durchführen sollen. Zu diesem Zwecke hätte er die Untersuchungen über den Quecksilberlichtbogen an die Spitze seines Artikels stellen und sie auch ausführlicher mitteilen sollen. Denn für ihn sind die Versuchsbedingungen am leichtesten zu definieren und festzuhalten; die Teile des Lichtbogens (Anodenfall, positive Säule, Kathodenfall) sind bei ihm leicht räumlich auseinanderzuziehen und genauen Sondenmessungen zu unterwerfen. Der Lichtbogen in freier Luft zwischen Kohle- oder Metallpolen ist für den Physiker der schlechten und schwankenden Definition seiner Bedingungen

wegen eine äußerst unerfreuliche Erscheinung, ist er doch vor allem sowohl längs wie quer zu seiner Achse thermisch und hinsichtlich der Teildrucke der Gase inhomogen. Wenn darum Hagenbach zuerst und überwiegend die Untersuchungen über den Kohle- und Metallichtbogen verarbeitet, ist es begreiflich, daß sich für ihn die entscheidenden Merkmale des Lichtbogens im Unterschied vom Glimmstrom nicht mit Sicherheit angeben lassen. Diese Auffassung ist indes irrtümlich; die weißglühende kathodische Strombasis und der kleine Kathodenfall sind ein unzweideutiges Merkmal des Lichtbogens. Noch in einer anderen Hinsicht gewährt Hagenbach überwiegend phänomenologischem Beobachtungsmaterial wohl etwas zu viel Raum; so hat er die Untersuchungen über den Wechselstrom, insonderheit die Veröffentlichungen, welche sich an das Wort Wechselstromhysteresis knüpfen, ausführlich mitgeteilt. Der Aufwand an Technik in diesen vermag über den Mangel an physikalischer Analyse nicht hinwegzutäuschen. Eine Kürzung dieses Teiles des Artikels könnte einer gründlicheren Behandlung anderer physikalisch wichtigerer Abschnitte zugute kommen. Von diesen ist vor allem folgender zu erwähnen. Die Fülle des literarischen Materials hat Hagenbach offenbar nicht die Zeit gelassen, die Untersuchungen über die Lichtverteilung im Bogen genauer zu verfolgen. Sonst hätte er nicht folgendes schreiben können: „Lenard hat eine komplizierte Gestalt des Bogenkerns angenommen, indem er eine Reihe von Hohlflammen ineinandergeschachtelt vorgibt, eine Theorie, die allerdings von Kayser und Li Fo Ki widerlegt worden ist.“ Diese Stellungnahme zu den schönen und wichtigen Untersuchungen Lenards ist vollkommen verfehlt und muß nachdrücklich zurückgewiesen werden. Lenard hat nichts „angenommen“ und „vorgegeben“ über Lichtbogenhohlflammen, sondern hat diese beobachtet. Und wenn es dem Schüler Kaysers Li Fo Ki nicht gelang diese Beobachtungen zu wiederholen, so beweist dies nur dessen Unfähigkeit. Anderen Forschern, so Puccianti, Oldenberg und Kramsztyk, gelang die Wiederholung und sie haben Lenards Angaben in allen Punkten bestätigt. Hagenbach hätte nicht ohne Nachprüfung das Urteil Kaysers über Lenards Beobachtungen übernehmen sollen.

Diese Hinweise auf wünschenswerte Verbesserungen können indes den Wert des Hagenbachschen Artikels nicht beeinträchtigen. Er liegt in der wissenschaftlichen Ordnung eines sehr umfangreichen, zum Teil zweifelhaften Beobachtungsmaterials, in der nahezu vollständigen Berücksichtigung der Literatur und der Objektivität der Darstellung. Der Physiker und der Ingenieur werden ihn mit gleich großem Vorteil benutzen.

Auf ihn folgt in vorliegendem Handbuchband ein 157 Seiten starker Artikel von O. W. Richardson über Glühelektroden. Richardson hat sich große Verdienste um die Erforschung der Elektronenemission glühender Körper erworben und war daher der berufene Verfasser dieses Artikels. Er hat ihm seine Theorie dieser Erscheinung zugrunde gelegt. Darin liegt eine Stärke, aber auch eine gewisse Einseitigkeit des Artikels. Dessen erster Teil behandelt den allgemeinen Charakter der Phänomene, der zweite die Emission negativer Ionen durch heiße Körper, der dritte die durch Metalle hervorgerufene positive Ionisation, der vierte die Ionisation durch heiße

Salze. So wertvoll der Artikel Richardsons durch die eingehende Behandlung der einschlägigen, zum Teil überholten Untersuchungen ist, so entwertet er doch nicht einen zusammenfassenden Bericht über thermische Elektronenemission, den W. Schottky in diesem Jahrbuch (**12**, 147, 1915) gegeben hat. In ihm ist auf wesentlich kleinerem Raume die Literatur übersichtlich und kritisch verarbeitet.

In einem ähnlichen Verhältnis zueinander stehen der folgende Artikel (199 S.) von Marx über Flammenleitung und ein zusammenfassender Bericht von A. Becker über denselben Gegenstand in diesem Jahrbuch (**13**, 139, 1916). Wer sich über den Stand der Forschung über die verwickelte, grundsätzlich und technisch wenig wichtige Flammenleitung schnell und zuverlässig orientieren will, wird den kürzeren Artikel von Becker vorziehen. Marx behandelt seinen Stoff so ausführlich und in solcher Zusammenstellung, daß mancher Leser hin und wieder Schwierigkeiten haben dürfte, klar zu sehen. Von dem vielseitigen Inhalt des Artikels geben folgende Kapitelüberschriften eine Vorstellung: I. Die elektrischen Eigenschaften der Flamme, II. Elektrische Ströme in der Flamme, III. Potentialfall und Ionisation in der Flamme, IV. Theorie der Flammenleitung, V. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit in der Flamme, VI. Messung der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten durch ein magnetisches Feld, VII. Die Ionenbildung in der reinen Flamme und in der Salzflamme bei Verwendung von Oxyd-Kathoden, VIII. Die elektrische Leitfähigkeit der Flamme bei Verwendung von Hochfrequenzströmen. Stark.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

C. Ramsauer, Erwiderung auf Herrn Millikans Kritik meiner lichtelektrischen Arbeiten. Ann. d. Phys. **52**, 483—490, 1917.

M. Volmer, Die lichtelektrische Ionisierung von Lösungen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 186—189, 1917.

A. T. Waterman, On the positive ionization from certain hot salts together with some observations on the electrical properties of molybdenite at high temperatures. Phil. Mag. **33**, 225—247, 1917.

E. Wilckens, Über Wanderungsgeschwindigkeit von positiven Trägern und Elektronen in der Flamme. 62 S. Heidelberg 1916.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

Ch. E. Guye et **G. Stancescu,** Décharge disruptive dans les gaz comprimés. Arch. sc. phys. et nat. **43**, 131—160, 1917.

S. Mikola, Untersuchungen über die Lichtenbergschen Figuren und über die Strahlung des Kondensators. Phys. Ztschr. **18**, 158—165, 1917.

E. Podszus, Der strömende Metalldampfbogen. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 179—181, 1917.

A. Righi, Sulla fase iniziale della scarica in campo magnetico. Cim. **12**, 5—36, 1916.

A. Righi, Sur la phase initiale de la décharge du champ magnétique. Ann. de phys. **7**, 97—128, 1917.

3. Elektrische Strahlen.

N. Akesson, Über die Geschwindigkeitsverluste bei den langsamen Kathodenstrahlen und über deren selektive Absorption. Lund Arsskr. 1916, 46 S.

J. Koenigsberger mit Messungen von **K. Glimme,** Über die Streuungsabsorption von Kanalstrahlen. Sitzber. Heidelb. Akad. 1916, 13. Abh., 26 S.

C. v. Kühne, Theorie der Streuung positiver Strahlen bei ihrem Durchgang durch Gase. 53 S. Freiburg 1915.

I. P. Rothensteiner, Szintillationszählungen über die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen von *RaF* in Luft. Wien. Ber. **125**, 1237—1252, 1916.

R. R. Sahni, The scattering of α particles by gases. Phil. Mag. **33**, 290—295, 1917.

4. Die Ionen in Metallen.

G. Borelius, Eine Methode für kombinierte Messung von Peltierwärme und Wärmeleitfähigkeit. Ann. d. Phys. **52**, 398—414, 1917.

E. D. Campbell, Do equiatomic solutions in iron possess equal resistances? Chem. News **115**, 45—48, 1917.

H. Greinacher, Widerstand und Polarisation der Selenzellen. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 51—71, 1917.

D. Owen, The influence of the time element on the resistance of a solid rectifying contact. Electrician **78**, 278—280, 1916.

5. Ionisation in Elektrolyten.

O. Groop, Der Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit einiger flüssiger und fester Salzlösungen in Wasser. 48 S. Rostock 1916.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

K. Arndt, Die Elektrochemie der Taschenlampenbatterien. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 165—169, 1917.

I. Frenkel, On the surface electric double-layer of solids and liquid bodies. Phil. Mag. **33**, 297—322, 1917.

G. Gouy, Sur la fonction électrocapillaire. Cinquième partie. Ann. de phys. **7**, 129—184, 1917.

R. J. A. Mees, Thermodynamics van het Clark-Normalelement. 93 S. Diss. Utrecht 1916.

E. Newbery, Overvoltage tables. Part III. Overvoltage and the periodic law. Journ. Chem. Soc. **109**, 1107—1117, 1916.

E. Newbery, Overvoltage tables. Part IV. The theories of overvoltage and passivity. Journ. Chem. Soc. **109**, 1359—1368, 1916.

A. Smits and **C. A. Lobry de Bruyn,** A new method for the passification of iron. Proc. Amsterdam **19**, 880—884, 1917.

J. Stapenhorst, Über Passivität. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 238—254, 1917.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

P. Debye, Der erste Elektronenring der Atome. Phys. Ztschr. **18**, 276—284, 1917.

P. Debye, Die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren. Gött. Nachr. 1916, 161—171.

A. Einstein, Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein. Verh. d. D. Phys. Ges. **19,** 82—92, 1917.

K. Glitscher, Spektroskopischer Vergleich zwischen den Theorien des starren und deformierbaren Elektrons. 31 S. Diss. München 1917.

W. König, Der Streit um das Elektron. Die Naturwiss. **5,** 373—380, 1917.

M. v. Laue, Die Nordströmsche Gravitationstheorie. (Bericht.) Jahrb. d. Rad. u. El. **14,** 263—313, 1917.

M. Planck, Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie. Berl. Ber. 1917, 324—341.

M. Planck, Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Erste Mitteilung.) Ann. d. Phys. **52,** 491—505, 1917.

A. Rubinowicz, Die Eigenschwingungen des Bohr-Debyeschen Wasserstoffmoleküls bei Berücksichtigung der Bewegung der Kerne. Phys. Ztschr. **18,** 187—195, 1917.

A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Intensitätsfragen. Münchn. Ber. 1917, 83—109.

J. Tresling, The equations of the theory of electrons in a gravitation field of Einstein deduced from a variation principle. The principal function of the motion of the electrons. Proc. Amsterdam **19,** 892 bis 896, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

M. Alder, Die magnetischen Eigenschaften der Nickel-Kupfer-Legierungen. 74 S. Zürich 1916.

J. R. Ashworth, Magnetic hysteresis treated according to van der Waals's equation and the cinetic theory. Phil. Mag. **33,** 334—352, 1917.

A. Bernini, Sul magnetismo susseguente del ferro. Cim. **11,** 377—390, 1916.

A. Bernini, Ricerche sul magnetismo susseguente nel ferro elettrolitico, nel nickel e nel cobalto. Cim. **11,** 391—394, 1916.

J. Franken, Über die Berührungselektrizität fester Dielektrika gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. 44 S. Göttingen 1916.

F. Grandjean, Sur l'application de la théorie du magnétisme aux liquides anisotropes. C. R. **164,** 280—283, 1917.

M. Jacobsohn, Magnetisierungskoeffizienten der Kupferlösungen im Lichte der Magnetontheorie. Diss. Zürich 1916.

G. H. Livens, On the mechanical relations of the energy of magnetisation. Proc. Roy. Soc. London **93,** 20—27, 1916.

J. W. Nicholson and **E. Wilson,** Magnetic induction and its reversal in spherical iron steels. Proc. Roy. Soc. London **93,** 129—248, 1917.

A. Sellerio, Sulla tensione superficiale di un liquido isolante in un campo elettrico. Cim. **11,** 297—304, 1916.

A. Sellerio, Sulla viscosità dei liquidi isolanti in un campo elettrico. Cim. **11,** 395—411, 1916.

P. Weiß, A. Piccard et **A. Carrard,** Calorimétrie des substances ferromagnétiques. (Suite et fin.) Arch. sc. phys. et nat. **43,** 199—216, 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

P. I. Brannigan and **A. K. Macbeth,** The quantitative absorption of light by simple inorganic substances. Part I. The haloids of the alcali metals and hydrogen. Journ. Chem. Soc. **109**, 1277—1286, 1916.

P. Gaubert, Sur le pouvoir rotatoire des cristaux liquides. C. R. **164**, 405-406, 1917.

J. Lifschitz u. **H. Lourié,** Studien über Chromophorfunktion. IV. Über die Chromophore in farbigen Molekülverbindungen und Farbstoffen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 269-291, 1917.

Massol et Faucon, Absorption des radiations ultraviolettes par quelques dérivés chlorés de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène. C. R. **164**, 308—310, 1917.

Massol et Faucon, Absorption des radiations ultraviolettes par quelques composés chloro-carbonés de constitution simple. Bull. soc. chim. **21**, 60—61, 1917.

T. St. Patterson, The influence of solvents etc. on the rotation of optically active compounds. Part XXI. The relationship of the rotatory powers of ethyl tartrate, isobutyltartrate and isobutyldiacetyltartrate. Journ. Chem. Soc. **109**, 1139—1175, 1916.

Th. St. Patterson, The influence of solvents etc. on the rotation of optically active compounds. Part XXII. Rotation-dispersion. Journ. Chem. Soc. **109**, 1176—1203, 1916.

Th. St. Patterson, The influence of solvents etc. on the rotation of optically active compounds. Part XXIII. Anomalous rotation-dispersion and dynamic isomerism. Journ. Chem. Soc. **109**, 1204—1228, 1916.

Th. Peczalski, Étude du rayonnement intégral et lumineux des solides. Ann. d. phys. **7**, 224—248, 1917.

L. Silberstrom, Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit „relativ anomaler" Rotationsdispersion. Lieb. Ann. **414**, 99—111, 1917.

S. Wild, Optisch aktive Ketone und Diketone. Lieb. Ann. **414**, 111—125, 1917.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

R. F. Beatty, The spectrum of hydrogen. Nat. **98**, 169, 1916.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Gadoliniums. Wien. Ber. **125**, 1467 bis 1535, 1917.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Samariums. Wien. Ber. **125**, 883—897, 1916.

N. Galli u. **K. Försterling,** Über die Struktur der ultravioletten Quecksilberlinien. Phys. Ztschr. **18**, 155—158, 1917.

S. Hoeltzenbein, Messungen im Bogenspektrum des Eisens zwecks Bestimmung tertiärer Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 225—253, 1917.

L. Kilchling, Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren. 70 S. Diss. Freiburg i. Br. 1915.

A. Krebs, Das Bogenspektrum des Kobalts, gemessen nach internationalen Normalen. Wien. Ber. **125**, 883—897, 1916.

W. Ludwig, Messungen im kurzwelligen Teil des Vanadiumbogenspektrums. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 157—185, 1917.

D. N. Malik and **A. B. Das,** High vacuum spectra of gases. Phil. Mag. **33**, 253—256, 1917.

J. R. Merton and **J. W. Nicholson,** On phenomena relating to the spectra of hydrogen and helium. Proc. Roy. Soc. London **93**, 27—28, 1916.

J. Stark, Bemerkung zu der Mitteilung des Herrn Vegard: „Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen". Ann. d. Phys. **52**, 478—482, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

C. G. Barkla, On the X-rays and the theory of radiation. Chem. News **114**, 179—200, 1916.

A. W. Hull u. **M. Rice,** Das Hochfrequenzspektrum von Wolfram. Journ. Franklin Inst. **182**, 403, 1916.

W. Kossel, Zum Ursprung der γ-Strahlenspektren und Röntgenstrahlenserien. (Zu Herrn R. Swinnes gleichnamigem Aufsatz) Phys. Ztschr. **18**, 240—241, 1917.

S. Kyropoulos, Zur Unterscheidung der Aggregatzustände verschiedener SiO_2-Arten mittels ihrer Röntgenstrahlen-Interferenzbilder. Ztschr. f. anorg. Chem. **99**, 197—200, 1917.

Lüppo-Cramer, Die Eigenart der Röntgenstrahlenwirkung auf das Bromsilber. Ztschr. f. wiss. Photogr. **15**, 313—316, 1916.

J. Olie jr. and **A. I. Bijl,** Röntgen-investigation of allotropic forms. Proc. Amsterdam **19**, 920—922. 1917.

J. Pellissier, Sur quelques propriétés géométriques du faisceau des tubes à rayons *X*. Applications à la localisation des corps étrangers de l'organisme. C. R. **164**, 516—519, 1917.

H. Seemann, Die Vermeidung der Verbreiterung von Röntgenspektrallinien infolge der Tiefe der wirksamen Schicht. Phys. Ztschr. **18**, 242—249, 1917.

G. C. Trabacchi, Gli elementi elettrici da cui dipende la produzione dei raggi *X*. Cim. **12**, 85—96, 1916.

A. E. H. Tutton, *X*-ray analysis and topic axes of the alcali sulphates and their bearing on the theory of valency volumes. Proc. Roy. Soc. London **93**, 72—89, 1917.

F. Volz, Über sekundäre Wirkungen der Röntgenstrahlen. Berichtigung. Phys. Ztschr. **18**, 185—186, 1917.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

R. L. De, Relationship between the physical properties of isomeric cobaltammines and the electrovalencies of their coordination complexes. Journ. Chem. Soc. **111**, 51—56, 1917.

K. Fajans, Der Begriff des chemischen Elementes und die Erscheinung der Isotopie. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 314—352, 1917.

O. Hinsberg, Über Valenzzentren. II. Journ. f. prakt. Chem. **95**, 121 bis 131, 1917.

J. Lifschitz u. **H. Lourié,** Studien über Chromophorfunktion. IV. Über die Chromophore von farbigen Molekülverbindungen und Farbstoffen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 269—291, 1917.

E. Newbery, Overvoltage tables. Part III. Overvoltage and the periodic law. Journ. Chem. Soc. **109**, 1107—1117, 1916.

A. E. H. Tutton, *X*-ray analysis and topic axes of the alkali sulphates and their bearing on the theory of valency volumes. Proc. Roy. Soc. London **93**, 72—89, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

A. Fernau u. **W. Pauli,** Über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Kolloide. II. Kolloid-Ztschr. **20**, 20—33, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

A. H. W. Aten, Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 320—344, 1917.

F. Foerster, Die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat in alkalischer Lösung. (Nach Versuchen von P. Dolch.) Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 137—147, 1917.

Janzen, Das elektrolytische Verfahren zur Verhütung der Zerfressungen von Metallen. Ztschr. d. Ver. D. Ing. **61**, 140—143, 1917.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Benrath, Photochemische Reaktionen von Verbindungen seltener Erden II. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 253—261, 1917.

J. M. Eder, Der Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 219—224, 1917.

R. Formhals, Beitrag zur Erklärung der Entstehung des latenten Bildes bei der Belichtung der photographischen Bromsilberplatte. Chem.-Ztg. **40**, 1001, 1917.

A. Hnatek, Die minimalen, photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste. Ztsch. f. wiss. Photogr. **16**, 323—332, 1917.

A. Odencrants, Was muß man von einer Theorie des latenten Bildes wissen?. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 261—268, 1917.

A. Odencrants, Untersuchungen über Intensitäts- und Intermittenzschwächung. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 189—200, 1917.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

R. W. Lawson, Über absolute Zeitmessung in der Geologie auf Grund der radioaktiven Erscheinungen. Die Naturwiss. **5**, 429—435, 452—459, 1917.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Radioaktivität. 542 S. B. G. Teubner, Leipzig u. Berlin 1916.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

O. Hönigschmid, Über das Thoriumblei. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 161 bis 164, 1917.

St. Meyer u. **F. Paneth,** Notiz über die Zerfallskonstante des Radiothor. Wien. Ber. **125**, 1253—1260, 1916.

J. Moran, The release of radium emanation from water at different temperatures by the bubbling method. Trans. Roy. Soc. Canada **10**, 57 bis 66, 1916.

E. Róna, Diffusionsgröße und Atomdurchmesser der Radiumemanation. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 213—218, 1917.

F. Soddy, The atomic weight of „thorium“ lead. Nat. **98**, 469, 1917.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

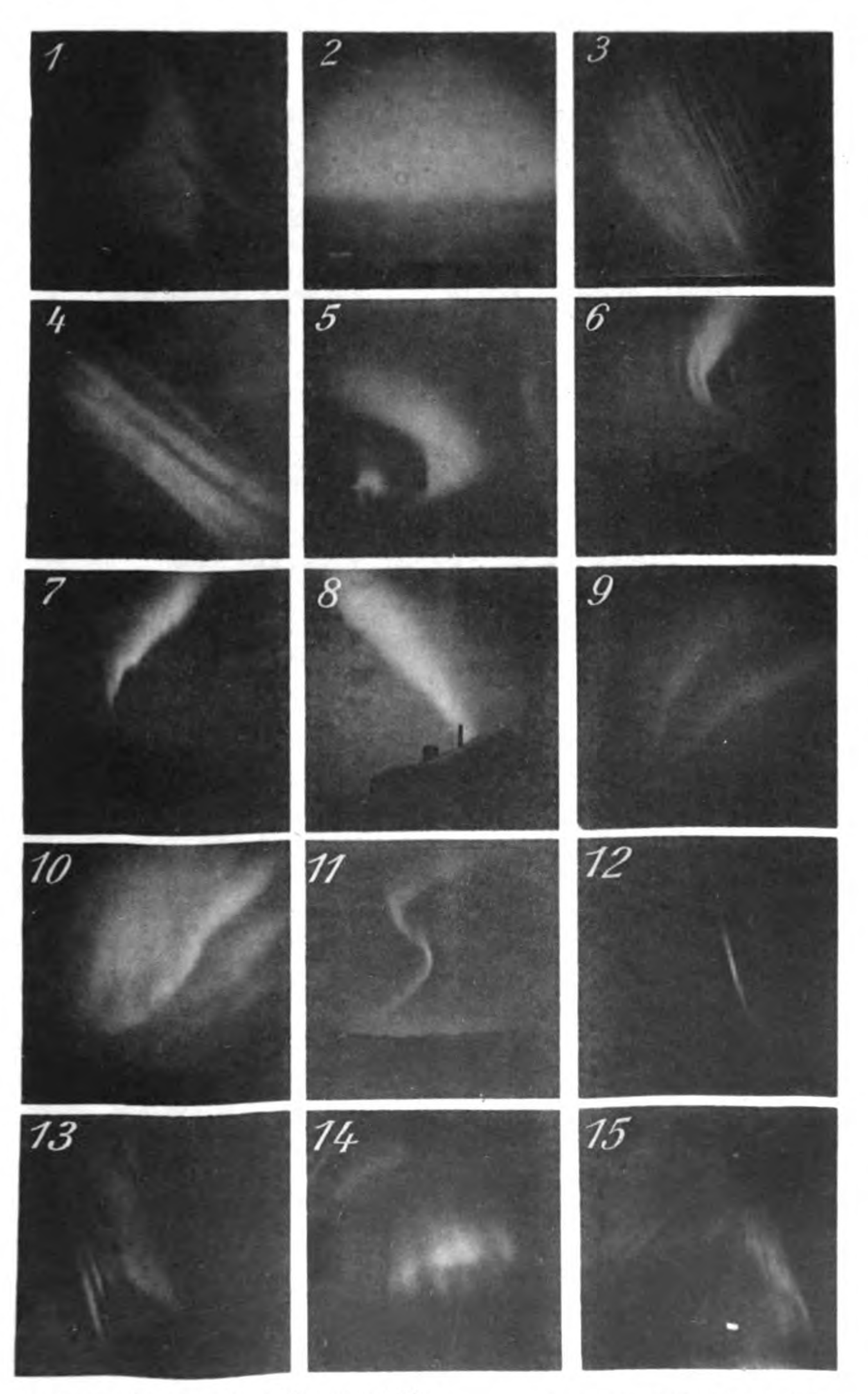
K. Krüse, Über Schwankungen des Emanationsgehaltes eines Quellwassers. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 352—371, 1917.

R. W. Lawson, Über absolute Zeitmessung in der Geologie auf Grund der radioaktiven Erscheinungen. Die Naturwiss. 5, 429—435, 452—459, 1917.

Autoren- und Sachregister.

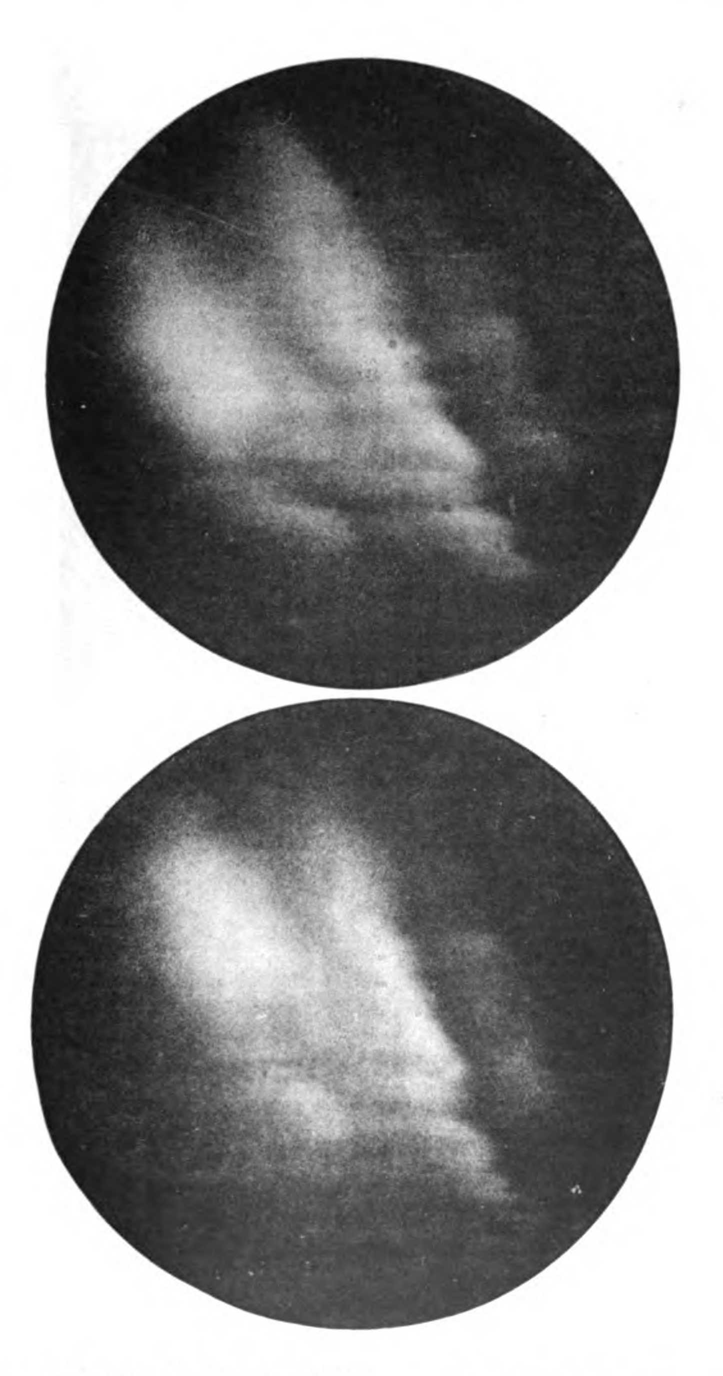
(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.



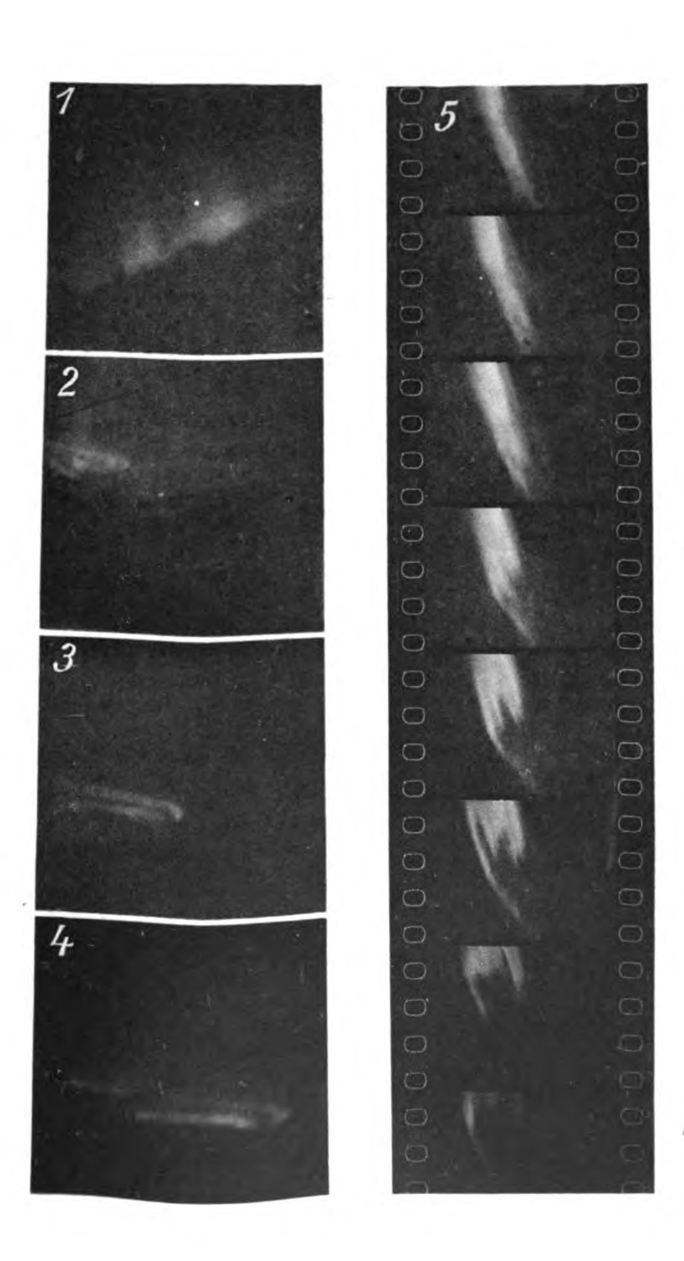
L. Vegard, Bericht über die neueren Untersuchungen am Nordlicht.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



L. Vegard, Bericht über die neueren Untersuchungen am Nordlicht.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



L. Vegard, Bericht über die neueren Untersuchungen am Nordlicht.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

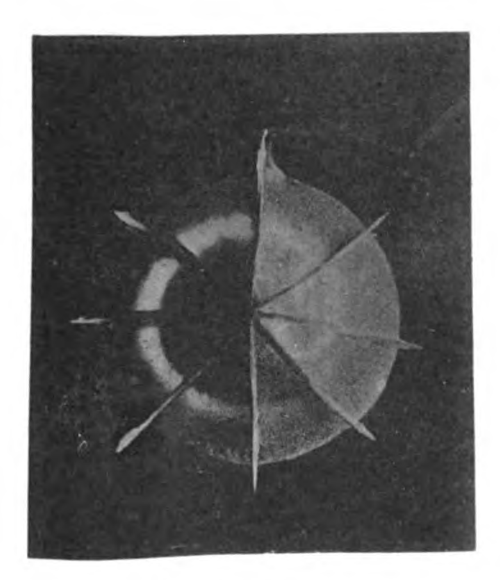


Fig. 2.

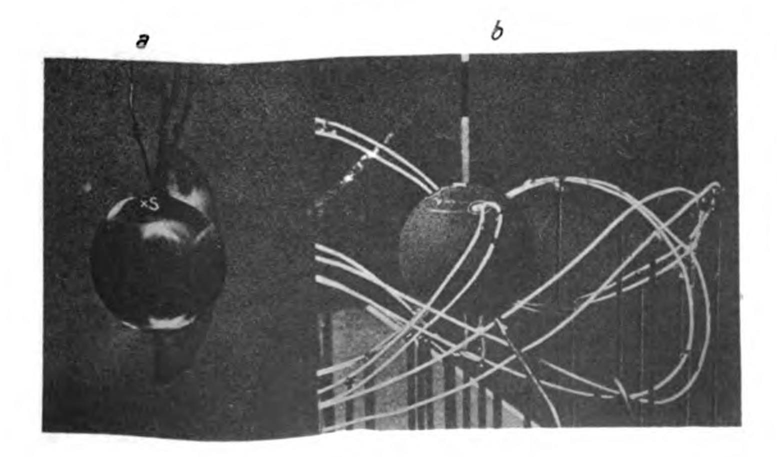


Fig. 1.

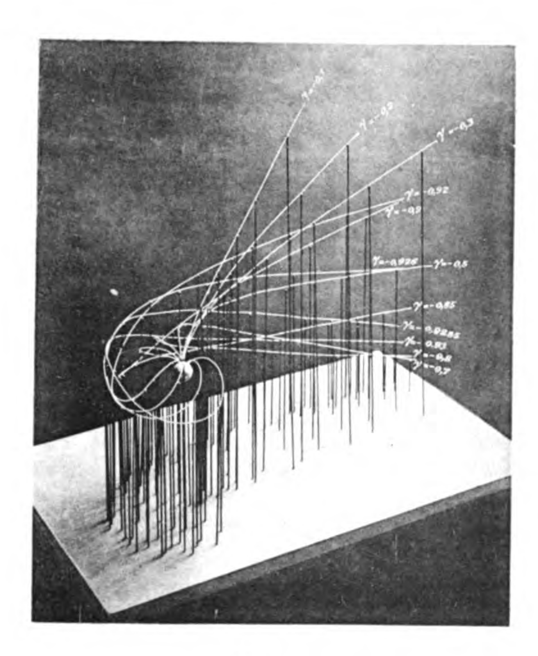


Fig. 2.

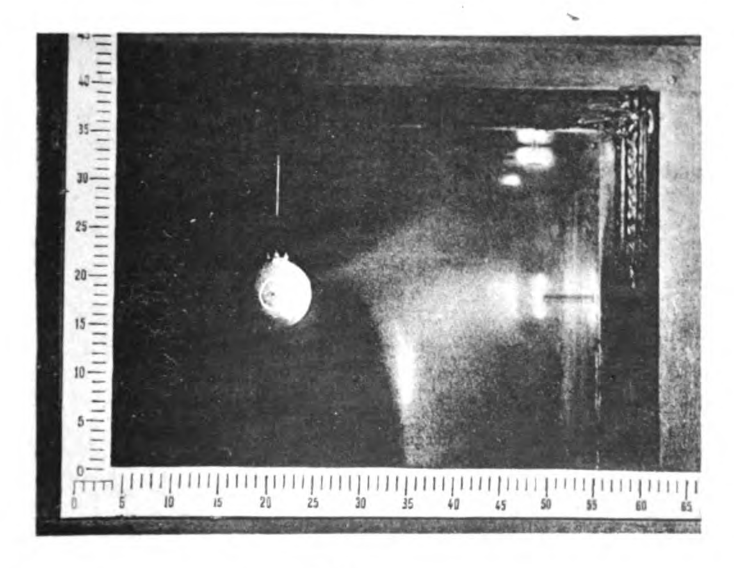


Fig. 1.



Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Greifswald.

Fünfzehnter Band

1918

Mit 88 Figuren im Text



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1918



Inhaltsverzeichnis.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 1.

Doppelbrechung und optische Aktivität flüssig-kristallinischer Substanzen.

Von **Felix Stumpf.**

Mit 22 Figuren im Text.

Inhaltsübersicht.

Literaturverzeichnis.

Bis 1908.

1. J. Becquerel, Über das optische Drehungsvermögen bei tiefen Temperaturen und über den Zusammenhang zwischen der Absorption des Lichtes und der Rotationspolarisation in den Kristallen des Zinnobers. C. R. **147**, 1281—1284, 1908.
2. A. Cotton, Ungleiche Absorption der rechts- und linksrotierenden Strahlen gewisser optisch-aktiver Körper. C. R. **120**, 989—991 und 1044, 1895; Ann. de chim. phys. (7) **8**, 347, 1896.
3. G. Darmois, Sur un cas de dispersion rotatoire anomale. C. R. **147**, 195—198, 1908.
4. O. Lehmann, „Flüssige Kristalle". Leipzig 1904.
5. O. Lehmann, Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Kristalle. Ann. d. Phys. **17**, 728; **18**, 796, 1905.

6. O. Lehmann, Drehung der Polarisationsebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Kristallen. Ann. d. Phys. **18**, 808, 1905.
7. O. Lehmann, Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen. Phys. Zeitschr. **7**, 578—584, 1906.
8. L. Natanson, Über das von absorbierenden natürlich-aktiven Stoffen durchgelassene elliptisch polarisierte Licht. Krakauer Anz. **8**, 764 bis 783, 1908.
9. E. Sommerfeldt, Über die Untersuchung flüssiger Kristalle im konvergenten polarisierten Licht. Phys. Zeitschr. **9**, 234—235, 1908.
10. W. Voigt, Zur Theorie des Lichtes für aktive Kristalle. Göttinger Nachr. 1903, 155—185.
11. W Voigt, Theoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens aktiver Kristalle. Ann. d. Phys. **18**, 645—694, 1905.
12. D. Vorländer, Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 166, 1907.
13. D. Vorländer, Monographie: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart, F. Enke, 1908.
14. D. Vorländer, Über durchsichtige klare kristallinische Flüssigkeiten. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2033—2052, 1908; Chem. Zentralbl. 1908, I, 564.

1909.

15. E. Dorn u. W. Lohmann, Bestimmungen der optischen Konstanten einiger flüssiger Kristalle. Ann. d. Phys. **29**, 533; Chem. Zentralbl. 1909, II, 251.
16. H. Großmann, Über anomale Rotationsdispersion. Chem. Ber. **42**, 2646—2648.
17. E. M. Huth, I. Über den Einfluß ungleicher Parasubstituenten auf den kristallinisch-flüssigen Zustand aromatischer Verbindungen. II. Über Pleochroismus und Zirkularpolarisation flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle 1909.
18. L. Natanson, Ergänzende Note zu der Abhandlung über die elliptische Polarisation des Lichtes, das durch einen absorbierenden aktiven Körper hindurchgegangen ist. Krakauer Anz. 1909, 25—37; Journ. d. phys. **8**, 321.
19. R. Schenck, Bericht über die neueren Untersuchungen der kristallinischen Flüssigkeiten. Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **6**, 572—639.
20. L. Tschugaeff, Über anomale Rotationsdispersion. Chem. Ber. **42**, 2244—2247; Journ. d. phys. **8**, 321—347.
21. D. Vorländer und H. Hauswaldt, Achsenbilder flüssiger Kristalle. Abh. d. K. Leop. Kar. Akad. d. Naturf. **90**, 107—119; Chem. Zentralbl. 1909, II. 1405.
22. F. Wallerant, Sur les liquides cristallisés biaxes. C. R. **148**, 1291—1292.
23. O. Wiener, Zur Theorie der Stäbchendoppelbrechung. Leipz. Ber. **61**, 113—116.

1910.

24. E. Dorn, Zur Optik flüssiger Kristalle. Phys. Zeitschr. **11**, 777—780.
25. P. Gaubert, Über die weichen Kristalle und die Messung ihrer Brechungsindizes. C. R. **151**, 532—534 und Bull. soc. min. **33**, 326—335.
26. F. Giesel, Über Polarisationserscheinungen an flüssigen Kristallen der Cholesterinester. Phys. Zeitschr. **11**, 192—193.
27. E. Lehmann, Untersuchungen über die Doppelbrechung flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle.
28. O. Lehmann, Pseudoisotropie und Schillerfarben bei flüssigen Kristallen. Phys. Zeitschr. **11**, 575—585.
29. Ch. Mauguin, Flüssige Kristalle im konvergenten Licht. C. R. **151**, 886—888.
30. Ch. Mauguin, Doppelbrechende Flüssigkeiten mit Schraubenstruktur. C. R. **151**, 1141—1144.
31. F. Stumpf, Optische Untersuchungen an einer optisch-aktiven flüssig-kristallinischen Substanz. Phys. Zeitschr. **11**, 780—784.
32. L. Tschugaeff u A. Ogorodnikoff, Über anomale Rotationsdispersion. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 503—512.
33. G. Vieth, Die magnetische Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Kristallen. Inaug.-Diss. Halle.

1911.

34. E. Bose, Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **12**, 60—62.
35. G. Bruhat, Untersuchung des zirkularen Dichroismus einer gewissen Substanz. C. R. **153**, 248.
36. A. Cotton, Zirkularer Dichroismus und Drehungsdispersion. C. R. **153**, 245—248.
37. P. Gaubert, Über die Brechungsindizes der flüssigen Kristalle. C. R. **153**, 573—576.
38. P. Gaubert, Über die Brechungsindizes der gemischten flüssigen Kristalle. C. R. **153**, 1158—1160.
39. O. Lehmann, Struktur und Optik großer Kristalltropfen. Phys. Zeitschr. **12**, 540—546; Arch. de Genève **31**, 5—20.
40. Ch. Mauguin, Orientierung der flüssigen Kristalle durch das Magnetfeld. C. R. **152**, 1680—1684.
41. Ch. Mauguin, Über Lehmanns flüssige Kristalle. Phys. Zeitschr. **12**, 1011—1015; Bull. soc. min. **34**, 71—117.
42. F. Stumpf, Optische Beobachtungen an einer flüssig-kristallinischen aktiven Substanz. Inaug.-Diss. Göttingen.
43. L. Tschugaeff, Über einen neuen Typus der anomalen Rotationsdispersion. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2023—2030.
44. L. Tschugaeff, Über Rotationsdispersion III. Farblose Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 469—483.
45. G. Vieth, Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes auf kristallinisch-flüssige Substanzen. Phys. Zeitschr. **12**, 546—547.

46. D. Vorländer u. M. E. Huth, Über den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 641.

1912.

47. C. Baestlein, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle.
48. C. Foersterling, Theoretisches über die Fortpflanzung des Lichtes in absorbierenden aktiven einachsigen Kristallen. Göttinger Nachr. 1912, 217—239.
49. H. Franke, Die natürliche Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Kristallen. Inaug.-Diss. Halle.
50. P. Gaubert, Über die Zirkularpolarisation der flüssigen Kristalle. C. R. **154**, 995—997.
51. Ch. Mauguin, Über die innere Bewegung der flüssigen Kristalle. C. R. **154**, 1359—1361.
52. L. B. Olmstead, Zirkulardichroismus und Rotationsdispersion gewisser Salzlösungen. Phys. Rev. **35**, 31—46.
53. F. Stumpf, Optische Beobachtungen an einer flüssig-kristallinischen aktiven Substanz. Ann. d. Phys. **37**, 351—379.
54. L. Tschugaeff u. A. Ogorodnikoff, Über Rotations-Dispersion. IV. Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption und die Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 471—480.
55. W. Voigt, Über eine optische Anomalie, die gewisse flüssige Kristalle im konvergenten polarisierten Lichte zeigen. Verh. d. d. phys. Ges. **14**, 649—652.

1913.

56. W. Kreide, Untersuchungen über die Brechungskoeffizienten einiger flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle.
57. B. Lenk, Über anomale Rotationsdispersion flüssig-kristallinischer Cholesterylderivate. Inaug.-Diss. Halle.
58. Ch. Mauguin, Orientierung flüssiger Kristalle durch Glimmerplatten. C. R. **156**, 1246—1247.
59. L. Tschugaeff u. A. Ogorodnikoff, Über Rotationsdispersion. V. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 481—510.
60. L. Tschugaeff u. W. Pastanogoff, Über Rotationsdispersion. VI. Über den Einfluß der Temperatur auf die anomale Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chemie **85**, 553—573.
61. D. Vorländer und M. E. Huth, Über den Charakter der Doppelbrechung pleochroitischer flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 424—428.
62. D. Vorländer und M. E. Huth, Interferenzerscheinungen bei pleochroitischen flüssigen Kristallen im konvergenten polarisierten Licht. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 723—727.
63. D. Vorländer und F. Janecke, Vergleich flüssiger Kristalle von razemischen und optisch-aktiven Amylestern. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 691—696.

64. D. Vorländer und F. Janecke, Entstehung zirkularpolarisierender flüssiger Kristalle aus optisch inaktiven liquokristallinen Substanzen durch Beimischungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 697—700.
65. D. Vorländer, Über kolloidale Lösungen von Farbstoffen und von Kolophonium in flüssigen Kristallen. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 701—705.

1914.

66. G. H. Livens, Über die Theorie der optischen Drehungsaktivität in isotropen Medien. Phil. Mag. (6), **27**, 995—1009; **28**, 756—757 und Phys. Zeitschr. **15**, 385—388, 667—668.
67. L. Oberländer, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle bei höherer Temperatur. Inaug.-Diss. Halle.
68. E. Perucca, Über zirkularen Dichroismus des Amethysts. Ann. d. Phys. **45**, 463.

1915.

69. J. Alsleben, Über die Abhängigkeit der Absorption zirkular polarisierten Lichtes vom Drehungssinn bei Cholesterylverbindungen. Inaug.-Diss. Halle.
70. M. Born, Über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen. Phys. Zeitschr. **16**, 251—258.

1916.

71. M. Born, Über anisotrope Flüssigkeiten. Versuch einer Theorie der flüssigen Kristalle und des elektrischen Kerr-Effekts in Flüssigkeiten. Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. W. **30**, 614—650.
72. M. Born u. F. Stumpf, Über anisotrope Flüssigkeiten. II. Die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes senkrecht zur optischen Achse. Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. W. **50**, 1043—1060.
73. W. Voigt, Zusammenfassende Bearbeitung: Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. I–III. Phys. Zeitschr. **17**, 76—87, 128—135, 152—161.
74. W. Voigt, Über merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüssigkeiten beobachtet sind. Göttinger Nachr. 1916, S. 27—37.

1917.

75. W. Harz, Die optischen Eigenschaften des Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylesters. Inaug.-Diss. Halle.

Einleitung.

Seit in diesem Jahrbuch von 1909 ein zusammenfassender Bericht von R. Schenck über die Beobachtungen an flüssigen Kristallen erschien, ist nunmehr eine Reihe neuer Messungen an diesen Stoffen ausgeführt worden, so daß es erwünscht schien, die Ergebnisse derselben wiederum zusammenzustellen. Während jene Beobachtungen der ersten Zeit das Ziel hatten, Aufschlüsse über die allgemeine Natur der flüssigkristallinischen Substanzen zu gewinnen und die Unterschiede festzu-

stellen, die sie von gewöhnlichen Flüssigkeiten, Suspensionen oder Emulsionen trennen, können wir heute die zuerst von O. Lehmann vertretene Anschauung im wesentlichen als sichergestellt betrachten und unser Augenmerk mehr der genaueren Messung der höchst interessanten physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen zuwenden, von denen besonders die optischen ausführlich studiert wurden.

Es ist unzweifelhaft Lehmanns Verdienst, trotz des scheinbaren Widerspruches, der zwischen der kristallinischen und der flüssigen Modifikation der Körper besteht, erkannt zu haben, daß es mit dem flüssigen Aggregatzustande vereinbar sei, daß die kleinsten Teile der Flüssigkeit anisotrope physikalische Eigenschaften und Gestalt besitzen, und daß es unbeschadet des flüssigen Zustandes möglich sei, daß diese anisotropen Eigenschaften in einer endlichen Substanzmenge dadurch zur Geltung gebracht werden, daß die einzelnen Teilchen sich mehr oder weniger parallel ordnen, sei es durch äußere Kräfte, sei es spontan.

Wir wollen diese kleinsten Teile „Elementarkristalle“ nennen, um nicht dabei eine Aussage darüber zu machen, ob dies wirklich einzelne Moleküle sind oder Aggregate derselben. Vielleicht ist das letztere der Fall, denn einerseits kann man aus den Abweichungen vom Lorentz-Lorenzschen Gesetze über die Konstanz der Molekularrefraktion bei verschiedenen Temperaturen auf eine veränderliche Agglomeration schließen, andererseits legt eine optische Beobachtung [42, S. 49] es nahe, die Länge der Elementarkristalle zu ungefähr 1 μ zu schätzen. Dies scheint für einzelne Moleküle selbst so komplizierter Stoffe, wie es die hier in Frage kommenden sind, ein viel zu großer Wert zu sein.

Die große Länge, welche man aber jedenfalls den Molekülen der flüssig-kristallinischen Substanzen zusprechen muß, kommt nach D. Vorländer in der chemischen Strukturformel zum Ausdruck. Daher hat dieser Forscher die Hypothese aufgestellt, daß eine lange Strukturformel Vorbedingung der Eigenschaft sei, flüssig-kristallinische Phasen zu zeigen, zum mindesten aber sie sehr begünstigen müsse. Als besonders lang sind solche Moleküle anzusehen, bei welchen an Benzolkernen Radikale in Para-Stellung substituiert sind, während Ortho- und Meta-Substitution zu Seitenketten Veranlassung geben und somit die liquokristallinen Eigenschaften, z. B. das Temperaturintervall der flüssig-kristallinischen Phasen, verkleinern. Günstig wirkt außer der Länge noch die Unsymmetrie der Moleküle, die durch verschiedene Radikale an den Molekülenden hervorgebracht wird. Man darf dabei, wie besonders

von M. Born betont wird, an eine verschiedene elektrische Ladung der Molekülenden, eine Polarität, denken. Geleitet von dieser höchst fruchtbaren Arbeitshypothese hat Vorländer über 200 solche Stoffe hergestellt, welche zum Teil sehr ausgedehnte Temperaturbereiche flüssig-kristallinischer Phasen zeigen, und deren physikalische Eigenschaften, wie Doppelbrechung und Drehung der Polarisationsebene alles bisher Bekannte weit übertreffen. Vorländer hat seine Erfahrungen in einer schönen Monographie [13] niedergelegt, auf welche wir wegen näherer Einzelheiten verweisen.

Viele der Stoffe haben die Eigenschaft, bei hoher Temperatur eine isotrope Schmelze zu liefern, dann bei sinkender Temperatur eine oder mehrere (bis zu vier) flüssig-kristallinische und eine oder mehrere feste Phasen zu zeigen. Die Eigenschaften dieser Phasen können bei derselben Substanz sehr verschieden sein — manche zeigen z. B. starkes Drehungsvermögen, während darauffolgende Phasen nur gewöhnliche Doppelbrechung haben, — so daß man wohl an eine tiefgreifende Umwandlung der Elementarkristalle denken muß. Denn es ist z. B. nicht möglich, daß durch bloße Anlagerung an sich optisch-aktiver Moleküle das Drehungsvermögen zum Verschwinden gebracht wird. (Vgl. S. 11.)

Man kann zwischen fließenden und eigentlich flüssigen Kristallen unterscheiden. Wenn man nämlich Tropfen der Substanzen in einer indifferenten Flüssigkeit suspendiert, so nehmen diese bei den letzteren Substanzen kugelige Form an, während bei den ersteren die Tropfen noch eine anisotrope Form zeigen. Anscheinend ordnen sich bei der ersteren Art die Elementarkristalle in den Tropfen zwar zum größten Teil parallel, wodurch kleine Kristallindividuen entstehen, jedoch werden unter der Wirkung der Oberflächenspannung ihre Kanten und Flächen abgerundet. Die kugeligen Tropfen der eigentlich flüssig-kristallinischen Substanzen sind aber gleichfalls nicht ganz ungeordnet, sondern zeigen optisch erkennbare wohlausgebildete Symmetrie, so daß man annehmen muß, daß die Elementarkristalle in ihnen auf den Kugelradien oder den Radien der Breitenkreise angeordnet sind.

Hat man aber diese Stoffe in reinem Zustand vor sich, so suchen sich die Elementarkristalle spontan einander parallel zu richten, und dies besonders, wenn man die Stoffe zwischen zwei Glasplatten ausbreitet. Wie die festen Kristalle meist so auskristallisieren, daß die Richtungen der kleinsten oder größten Elastizitätskonstante sich senkrecht zu der Unterlage stellen, so verhalten sich auch die flüssigen Kristallphasen. Liegt die optische Achse der meist als einachsig angenommenen Elementarkristalle in der Schichtebene, so sind nach Symmetrie alle

Lagen derselben in dieser Ebene gleichberechtigt. Infolgedessen bilden sich, vielleicht durch kleine Störungen der begrenzenden Ebenen veranlaßt, kleine Bereiche aus, in welchen die Achsen einander parallel sind, während ihre Richtung von einem Bereich zum anderen variiert.

Diese Bereiche sind unter dem Mikroskop leicht zu erkennen und bewirken oft durch Reflexion an ihren Grenzen ein gewisses trübes Aussehen der Flüssigkeitsschicht, welches in früheren Diskussionen über die Natur flüssiger Kristalle eine Rolle spielte und zur Aufstellung der sogenannten Emulsionshypothese führte. Daß die Oberflächenbeschaffenheit der begrenzenden Gläser auf das Zustandekommen der Bereiche einen Einfluß ausübt, zeigen die Beobachtungen von Mauguin [40], daß Azoxyanisol und Azoxyphenetol zwischen wenig sorgfältig gereinigten Gläsern in Bereichen flüssig kristallisieren, dagegen zwischen sehr gut gereinigten Platten homogene Schichten bilden, in welchen die optische Achse senkrecht zu den Platten steht.

Sehr viele der flüssig-kristallinischen Substanzen zeigen das letztere Verhalten allein. Bei ihnen steht immer die optische Achse der Elementarkristalle senkrecht zu den begrenzenden Platten. Dann verhalten sich solche Schichten wie Platten eines einachsigen Kristalles, welche senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind. Sie sind in ihrer ganzen Ausdehnung homogen, die Trübung ist bei ihnen viel geringer, und bei einigen solchen Stoffen hat Vorländer selbst im Ultramikroskop keine Aufhellung durch Inhomogenitäten bemerken können. Diesen Zustand nennt Lehmann „Pseudoisotropie", da diese Schichten im parallelen linear-polarisierten Licht sich wie isotrope Platten verhalten. Diese Substanzen sind die geeignetsten für genauere optische Mesr sungen.

Die optisch aktiven Substanzen zeigen oft die als „Schillerfarben" bezeichnete Erscheinung. Dies ist eine den aktiven flüssig-kristallinischen Schichten eigentümliche, diffuse, aber höchst intensive fasmonochromatische Reflexion des Lichtes, welche von Reinitze- und Lehmann bei Cholesterylverbindungen entdeckt wurde. Diese farbige Reflexion ähnelt den Farben von Schmetterlingen und Vogelfedern, welche von Michelson[1]) untersucht worden sind und welche, wie die Schillerfarben der flüssigen Kristalle zirkular polarisiert sind. Diese Reflexion ist mit pleochroitischer Absorption verknüpft.

---

1) A. A. Michelson, Über metallische Färbung bei Vögeln und Insekten. Phil. Mag. (6) **21**, 554—567, 1911.

In neuerer Zeit wurden an flüssig-kristallinischen Stoffen genauere Messungen angestellt über die optischen Eigenschaften, Doppelbrechung und Drehung der Polarisationsebene, über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, der Dichte und der inneren Reibung. Eine sehr schöne Darstellung dieser Forschungen ist kürzlich von W. Voigt [73] gegeben worden. Unser Bericht soll die optischen Messungen behandeln.

Kap. 1. Doppelbrechung.

Die Doppelbrechung ist sowohl bei inaktiven wie aktiven flüssig-kristallinischen Substanzen gemessen worden. Bei den aktiven Stoffen ist in dünnen Schichten die spontane Gleichrichtung der Elementarkristalle senkrecht zur Schichtebene so groß, daß zur Messung der Doppelbrechung nur solche Methoden in Frage kommen, welche, wie die auf der Beobachtung des Grenzwinkels der totalen Reflexion beruhenden, den Brechungsindex in Richtung senkrecht zur Plattennormale geben. Bei den Substanzen ohne Aktivität kommen außer den in der ganzen Schicht gleichgerichteten, „pseudoisotropen“ Substanzen solche vor, welche die in der Einleitung geschilderten Bereiche zeigen, in welchen die optische Achse in der Schichtebene liegt.

Die Doppelbrechung der in Bereiche geteilten Schichten von *p*-Azoxyanisol und -phenetol wurde zuerst von O. Lehmann [5] in einfacher Weise gemessen. Er brachte die Substanz in dünner Schicht zwischen eine Planplatte und eine Konvexlinse, so daß sie eine Schicht von nach außen hin zunehmender Dicke bildete. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erhielt er so die Kurven gleichen Gangunterschiedes als Kreise, deren Durchmesser die Berechnung der Doppelbrechung gestattete, für welche er bei Paraazoxy-Anisol und -Phenetol den ungefähren Wert 0,3 angibt. Diese Ringe waren jedoch nicht vollständig, sondern nur in jenen Bereichen völlig dunkel, in welchen die optische Achse mit den Polarisatoren den Winkel 45^0 bildete; in den anderen war das Licht vor dem Eintritt in den Analysator etwas gedreht. Ein solcher Bereich ließ sich dadurch vergrößern, daß man die Linse in der Richtung der optischen Achse eines Bereiches hin und her bewegte. Bevor man dies tat, waren öfters nur diffuse, aber vollständige Ringe sichtbar. Diese wurden an Cyanester vom Verfasser [42 u. 53] ebenfalls gefunden und unter dem Mikroskop näher untersucht. Diejenigen Ringe, welche bei gekreuzten Polarisatoren hell erschienen, hatten eine körnige Struktur, während die zwischen ihnen befindlichen Ringe, welche bei parallelen Nikols hell waren, klar erschienen. Dies erklärt sich so:

An den ringförmigen Stellen, an denen der Gangunterschied ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträgt, werden die Bereiche jeder Orientierung bei gekreuzten Nikols dunkel, bei parallelen hell sein. Ein solcher Ring wird klar erscheinen. An den Stellen von $^1/_2\,\lambda$ Gangunterschied dagegen wird zwar ebenfalls lineares Licht entstehen, jedoch wird das Azimut von der Orientierung der optischen Achse der Bereiche abhängen. Es werden dann bei jeder Stellung der Nikols im Mittel dieselbe Anzahl heller und dunkler Bereiche vorhanden sein. Ein solcher Ring wird also beim Drehen eines Nikols seine Gesamtintensität nicht ändern, aber die erwähnte körnige Struktur infolge der verschieden hellen Bereiche zeigen.

An homogenen gleichgerichteten Schichten von Kalium- und Ammoniumoleat hat zuerst E. Sommerfeldt [9] durch Beobachtung der Ringe gleichen Gangunterschiedes im konvergenten Licht die Doppelbrechung gemessen. Als später Vorländer eine große Anzahl flüssig-kristallinischer Substanzen hergestellt hatte, haben Vorländer und Hauswaldt [21] einen Atlas von solchen Interferenzbildern[1]) veröffentlicht, die an Klarheit den besten an festen Kristallplatten gewonnenen Aufnahmen nicht nachstehen. Diese Bilder zeigen, daß die flüssig-kristallinischen Substanzen stets optisch einachsige Schichten bilden, solange sie durch Druck oder Verschiebung der begrenzenden Gläser gegeneinander nicht deformiert und dadurch zweiachsig gemacht werden. Daraus läßt sich noch kein Schluß auf die rotatorische Symmetrie der Elementarkristalle oder Moleküle selbst ziehen, doch folgt daraus, daß in bezug auf die Richtungen senkrecht zur Längsachse jedenfalls keine Gleichrichtung besteht, welche eine etwa vorhandene Zweiachsigkeit der Elementarkristalle zur Geltung bringen müßte. Allerdings hat Wallerant [22] einmal bei dem sonst stets als einachsig beschriebenen Azoxyanisol Zweiachsigkeit gefunden. Da die Beobachtung aber während des Erwärmens oder Abkühlens gemacht wurde, so erscheint sein Befund keineswegs sichergestellt.

Einige bedeutsame Gesichtspunkte über das Verhalten flüssiger Kristalle hinsichtlich der Doppelbrechung verdanken wir Vorländer. [46]. An dem reichen Material, das er zum größten Teil selbst geschaffen, hat er gemeinsam mit Huth Beobachtungen über das Vorzeichen der Doppelbrechung mit Hilfe der Interferenzfiguren im konvergenten Licht angestellt. Dabei hat sich gezeigt, daß, wenn Substanzen,

---

1) Einige dieser Aufnahmen sind in Schencks Bericht reproduziert. Dieses Jahrb. 1909.

in deren Molekül optisch aktive Bestandteile eingeführt sind, mehrere flüssig-kristallinische Phasen haben, neben den aktiven auch inaktive Phasen auftreten können, welche dasselbe Vorzeichen der Doppelbrechung haben wie ganz inaktive Substanzen. Vorländer stellt folgende Sätze auf:

I. Alle nicht aktiven flüssig-kristallinischen Phasen (von aktiven oder inaktiven Substanzen) haben positive Doppelbrechung.

II. Alle aktiven flüssig-kristallinischen Phasen haben negative Doppelbrechung.

III. Pleochroismus und „Schillerfarben" treten nur bei aktiven flüssig-kristallinischen Substanzen auf, doch gibt es aktive Phasen ohne Pleochroismus und Schillerfarben.

IV. Wenn eine flüssig-kristallinische Substanz sowohl aktive wie inaktive Phasen hat, so liegen die aktiven Phasen bei höheren Temperaturen als die inaktiven[1]).

Die Möglichkeit, daß eine Substanz sowohl aktive wie inaktive Phasen aufweisen kann, ist sehr merkwürdig, und bisher fehlt eine genügende Deutung. Vorländer meint, daß nicht der chemische Bau der Moleküle dafür verantwortlich sei, sondern daß die Moleküle vielmehr einmal gerade gestreckt, das andere Mal spiralig aufgewunden sein könnten. Vielleicht spielt aber auch die Agglomeration dabei eine Rolle. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß an sich aktive Moleküle durch Zusammenlagerung nicht ein inaktives Gebilde geben können. Nicht unmöglich wäre es, daß eine Art Razemisierung eintritt beim Übergang der aktiven in die inaktive Modifikation. In einer neueren Arbeit [63] betont Vorländer die Unterscheidung zwischen molekularer und kristallinischer Aktivität. Erstere beruht auf der Aktivität der Moleküle selbst, die z. B. durch asymmetrische Kohlenstoffmoleküle hervorgerufen wird und sich auch in isotropen Flüssigkeiten äußert. Letztere kann, wenn molekulare Aktivität vorhanden ist, noch dazu treten dadurch, daß die Moleküle sich in asymmetrischer Weise aneinander lagern. Diese kristallinische Aktivität bewirkt ein sehr viel größeres Drehungsvermögen, als die molekulare Aktivität und gleichzeitig stets negative Doppelbrechung. Vorländer [64] hat auch kristallinische Aktivität an sich inaktiver flüssig-kristallinischer Substanzen dadurch hervorgerufen, daß er sie mit Spuren von aktiven Substanzen, insbesondere der im Kolophonium enthaltenen Abizitinsäure mischte. Es genügten 1 bis

---

1) P. Gaubert [37] hat aus Beobachtungen an drei Cholesterinderivaten gleichfalls Satz 1, 2, 4 gefolgert.

0,01 Prozent des Zusatzes, um aus inaktiven flüssig-kristallinischen Substanzen mit positiver Doppelbrechung solche zu erzeugen, die starke Zirkularpolarisation und negative Doppelbrechung zeigten.

Wir gelangen nunmehr zu den genaueren Messungen der Brechungsindizes und wollen die folgenden Darlegungen im Anschluß an die Vorländerschen Regeln, von denen Ausnahmen bisher nicht beobachtet worden sind, einteilen in die Wiedergabe der Resultate, die für die Doppelbrechung der inaktiven Substanzen und der inaktiven Phasen aktiver Substanzen einerseits und der aktiven Phasen andererseits gewonnen worden sind.

1. Inaktive Substanzen.

Die ersten genaueren Messungen von Dorn und Lohmann [15] sind mit der Methode von Abbe angestellt, nach welcher man die zu untersuchende Substanz in dünner Schicht zwischen zwei rechtwinkligen Prismen ausbreitet, deren Brechungsindex sicher größer ist als der zu messende. Dann kann man den Grenzwinkel der totalen Reflexion aufsuchen und daraus den Brechungsindex berechnen, welchen die Substanz in Richtung der Schichtebene besitzt. Da die optische Achse der homogen gleichgerichteten flüssigen Kristalle senkrecht zur Schichtebene steht, so erhält man in dieser Anordnung ersichtlich zwei Grenzen für die beiden Brechungsindizes senkrecht zur Achse. Die von Dorn und Lohmann in dieser ersten Arbeit gewonnenen Zahlen für die bei den Vorländerschen Substanzen Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester und -Äthylzimtsäureäthylester sind in diesem Jahrbuch in dem Bericht von Schenck wiedergegeben. Die damals benutzten Prismen gestatteten nicht, den außerordentlichen Brechungsindex zu messen, welcher größer als der der Prismen war. Dieser wurde darum durch Ausmessen der Ringe im konvergenten Licht ermittelt. Später hat Dorn [24] die Werte für Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester nochmals mit verbesserter Anordnung gemessen und ebenso Frl. Harz [75]. Die letzteren Messungen wurden für fünf Farben angestellt und geben die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes für die isotrope und zwei kristallinisch-flüssige Phasen. Die Dispersion ist normal, das Vorzeichen der Doppelbrechung entsprechend Vorländers erster Regel positiv. Wir geben die Resultate von Harz in Fig. 1 wieder. Die den Kurven beigefügten Zahlen bedeuten die Wellenlängen.

Im Institut von Dorn sind ferner die Brechungsindizes von Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester und Phenylbenzalamino-α-äthylzimt-

säure-n-propylester von E. Lehmann [27] gemessen worden. Es konnten nur n_i und n_o bestimmt werden, n_e wurde nur für eine

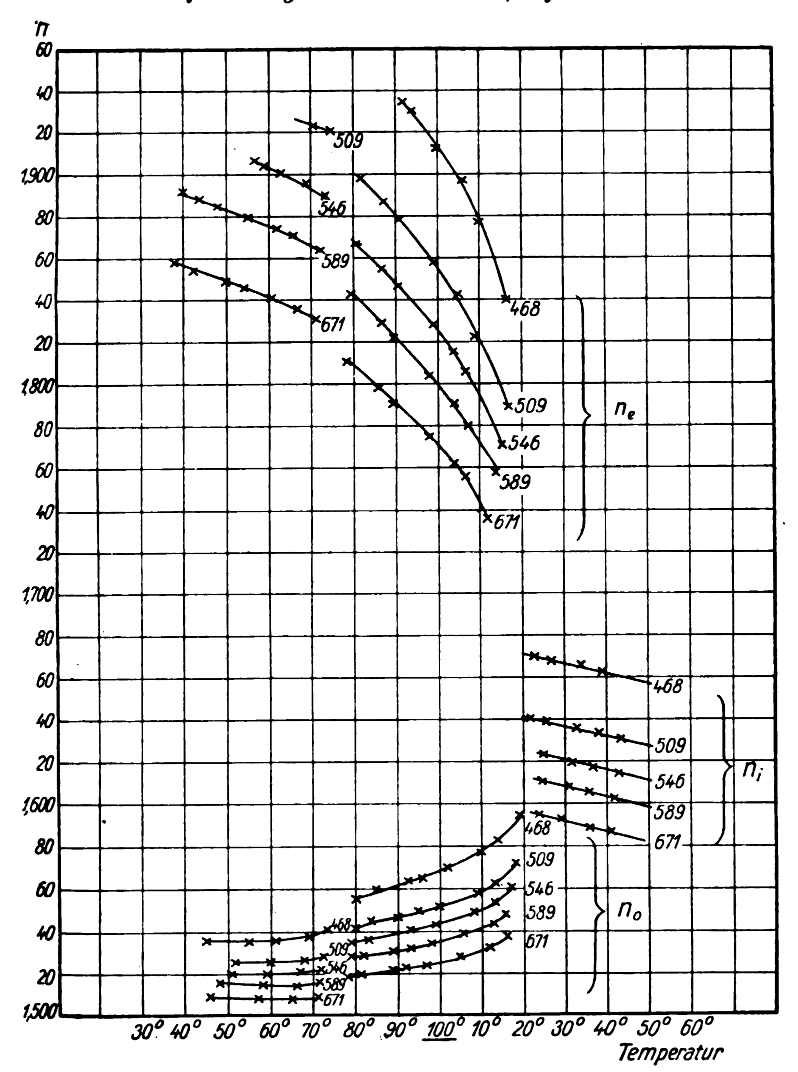


Fig. 1. Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester (W. Harz).

Temperatur von 80° bzw. 70° aus den Ringen im konvergenten Licht bestimmt. Jedoch ließen sich bei dem ersten Stoffe zwei, bei dem zweiten sogar drei kristallinisch-flüssige Phasen ausmessen. Die Doppelbrechung

ist bei allen positiv. Wir geben die Resultate in Fig. 2 und 3 graphisch wieder. Es wurden wie bei allen folgenden Hallenser Beobachtungen die vier Wellenlängen benutzt: rot $= 671\,\mu\mu$, gelb $= 589\,\mu\mu$, grün $= 546\,\mu\mu$, blau $= 436\,\mu\mu$.

Bei der Ausmessung der Ringe im konvergenten Licht ebenso wie bei der später zu besprechenden Bestimmung der Drehung von planparallelen Schichten ist eine sehr genaue Bestimmung der Plattendicke nötig. In der Arbeit von E. Lehmann ist hierfür auf Anregung von Dorn folgende Methode ausgearbeitet. Die flüssig-kristallinische Sub-

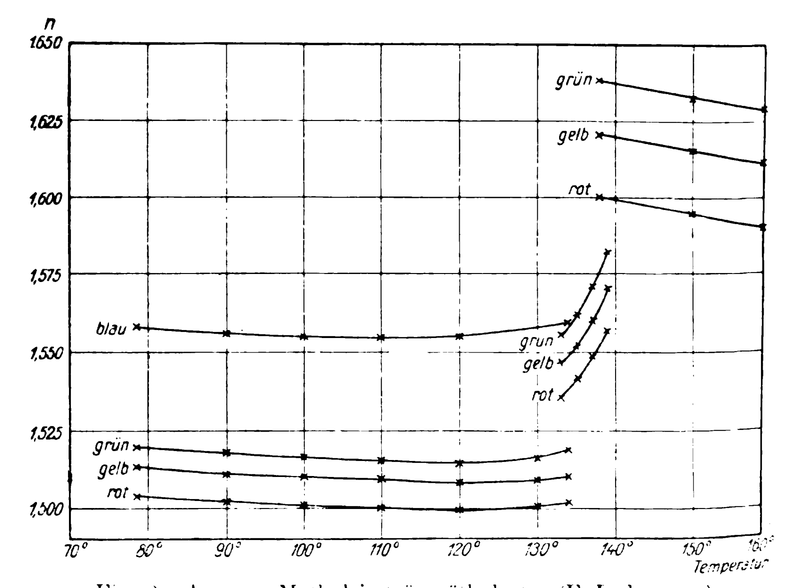


Fig. 2. Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester (E. Lehmann).

stanz erfüllt nur einen Teil der Fläche zwischen den beiden Glasplatten und man läßt auf den mit einer dünnen Luftplatte erfüllten Raum weißes paralleles Licht senkrecht auffallen. Dann wird dasselbe sowohl an der vorderen wie an der hinteren Begrenzungsfläche reflektiert. Zerlegt man es dann spektral, so erhält man im Spektrum Interferenzstreifen für alle diejenigen Farben, für welche die Dicke der Luftschicht ein Vielfaches von $\lambda/4$ ist. Aus den Wellenlängen mehrerer solcher Streifen berechnet man dann sehr genau die Dicke der Luftschicht, welche mit derjenigen der Substanzschicht identisch ist.

Während die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes von Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäure-äthylester und wahrscheinlich auch

der anderen bisher besprochenen Substanzen für das Verhalten der flüssigen Kristalle typisch zu sein scheint und uns bei den später zu besprechenden Substanzen mit optischer Aktivität wieder begegnet, hat Oberländer [67] einige Stoffe untersucht, welche ein völlig abweichendes, anomales Verhalten zeigen.

Als das normale können wir ansehen, daß n_i ein lineares Ansteigen mit fallender Temperatur zeigt und daß beim Umwandlungspunkt in die erste kristallinisch-flüssige Phase eine unstetige Trennung in die zwei

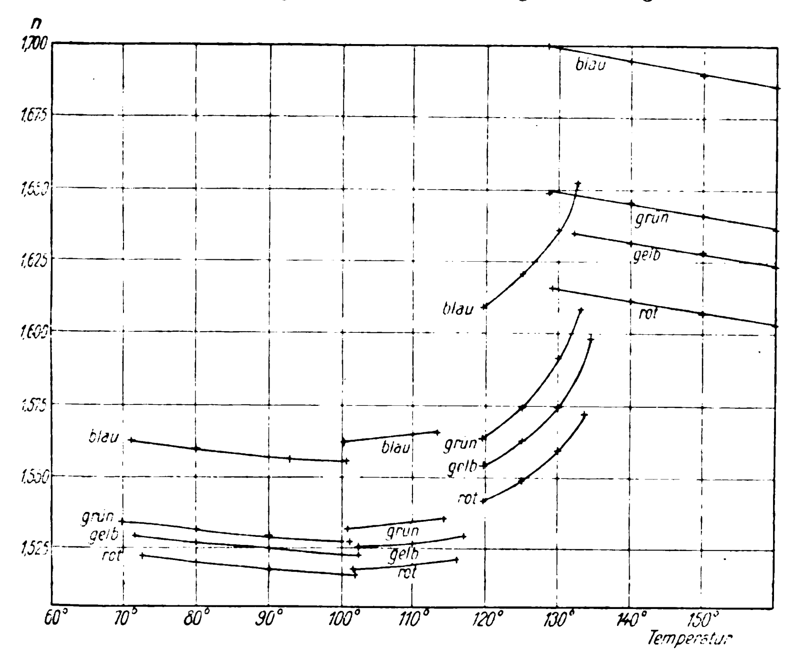


Fig. 3. Phenylbenzalamino-α-äthylzimtsäure-n-propylester (E. Lehmann).

Brechungsindizes der ordentlichen und außerordentlichen Welle stattfindet, in der Weise, daß bei den positiv doppelbrechenden (inaktiven) Phasen n etwas unterhalb von n_i beginnt, n_e dagegen nahezu um den doppelten Betrag über n_i liegt, während bei den negativ doppelbrechenden (aktiven) Substanzen n_o etwas oberhalb von n_i, n_e um den doppelten Betrag unterhalb von n_i liegt.

Bei den von Oberländer untersuchten Stoffen liegen dagegen beide Brechungsindizes der anisotropen Phase oberhalb desjenigen der isotropen Phase und zeigen dann einen linearen, jedoch verschieden starken Anstieg mit fallender Temperatur derart, daß bei tieferer Tem-

peratur die Doppelbrechung wächst. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist entsprechend der ersten Vorländerschen Regel bei allen drei Stoffen positiv. Wir geben in Fig. 4—6 die Resultate graphisch wieder für die Stoffe *n*-buttersaures Natrium, *n*-valeriansaures Natrium und isovaleriansaures Natrium. Bemerkenswert ist, daß bei diesen Stoffen die Doppelbrechung eine anomale Dispersion zeigt, ihr Wert nimmt für Rot über Grün nach Blau hin ab. Dies ist bei den anderen Stoffen und auch bei festen Kristallen (Kalkspat) nicht der Fall. Oberländer hat bei einem dieser Stoffe, nämlich bei *n*-buttersaurem Natrium, noch die Konstanz der Molekularrefraktion geprüft und gefunden, daß diese Größe keineswegs von der Temperatur unabhängig ist. Die zu diesem Zwecke gemessene Kurve der Dichte als Funktion der Temperatur zeigt einen sehr ungewöhnlichen Verlauf, wie Fig. 7 zeigt. Man ist daher genötigt, anzunehmen, daß ähnlich wie bei Wasser die Moleküle dieses Stoffes sich bei verschiedenen Temperaturen verschieden stark agglomerieren, jedoch findet sich hier, umgekehrt wie bei Wasser, ein Dichteminimum. Selbst in der isotropen Phase scheint die Molekularrefraktion nicht konstant zu sein, doch sind die Beobachtungen Oberländers nicht ausführlich genug, um diese Tatsache sicherzustellen.

2. Aktive Substanzen.

Brechungsindizes von aktiven und nicht-aktiven Phasen aktiver Substanzen gleichzeitig sind nur von P. Gaubert [37, 38] gemessen worden. Er gibt jedoch nur wenige und nicht genaue Zahlen an für die beiden Stoffe Cholesterin-Propionat und -Caperinat. Tab. I enthält einige seiner Zahlen für *Na*-Licht.

Tabelle I.

	Temp.	n (isotrop)	n_o	n_e	Phase
Cholesterin-Propionat	—	1,475			
	105		1,488	1,474	1. (neg.)
	75		1,492	1,478	1. „
	80		1,481	1,524	2. (pos.)
	60		1,482	1,527	2. „
Cholesterin-Caprinat	—	1,478			
	85		1,489	1,479	1. (neg.)
	80		1,481	1,524	2. (pos.)

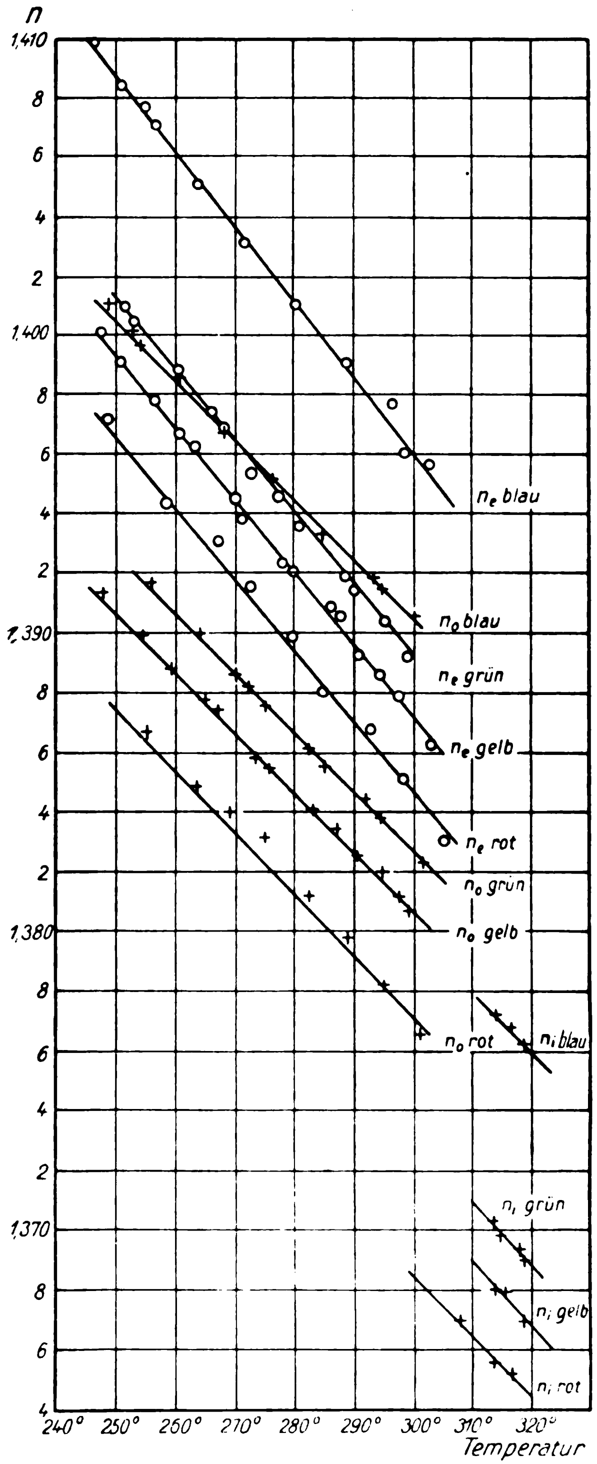


Fig. 4. n-buttersaures Natrium (Oberländer).

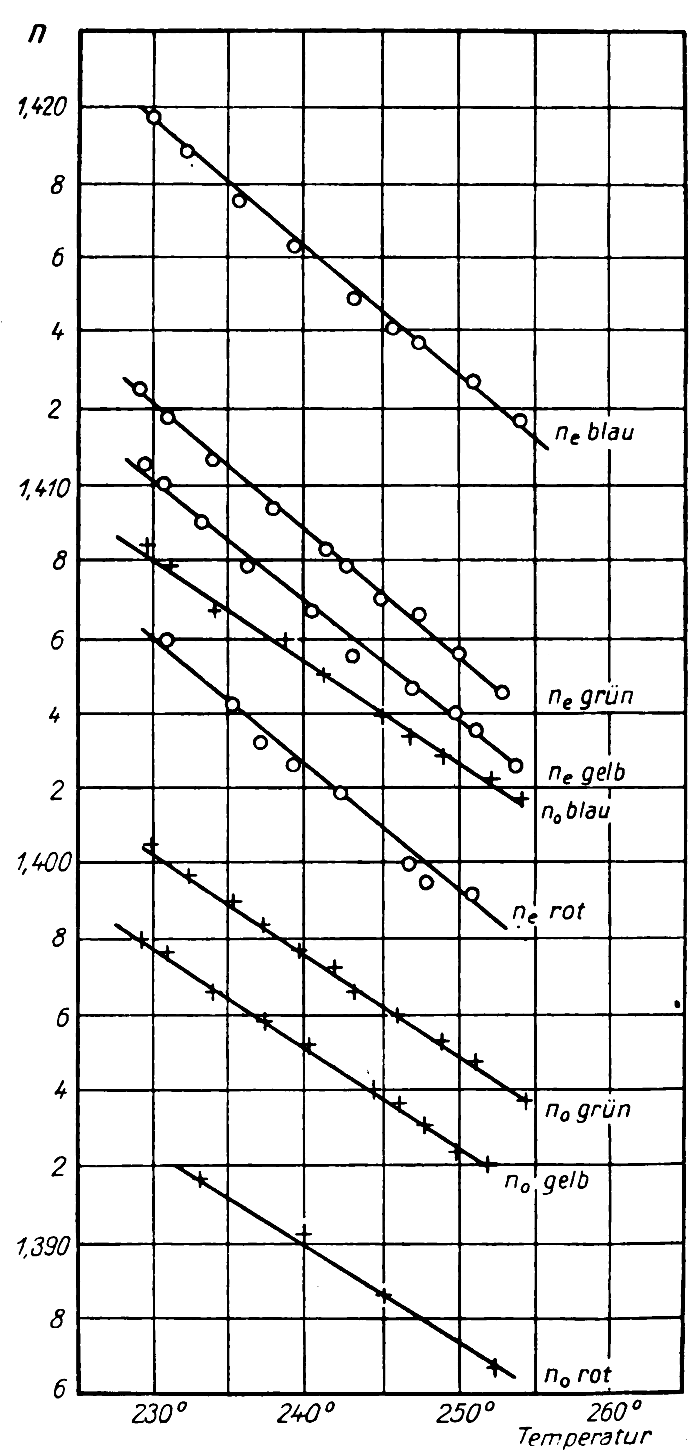


Fig. 5. *n*-valeriansaures Natrium (Oberländer).

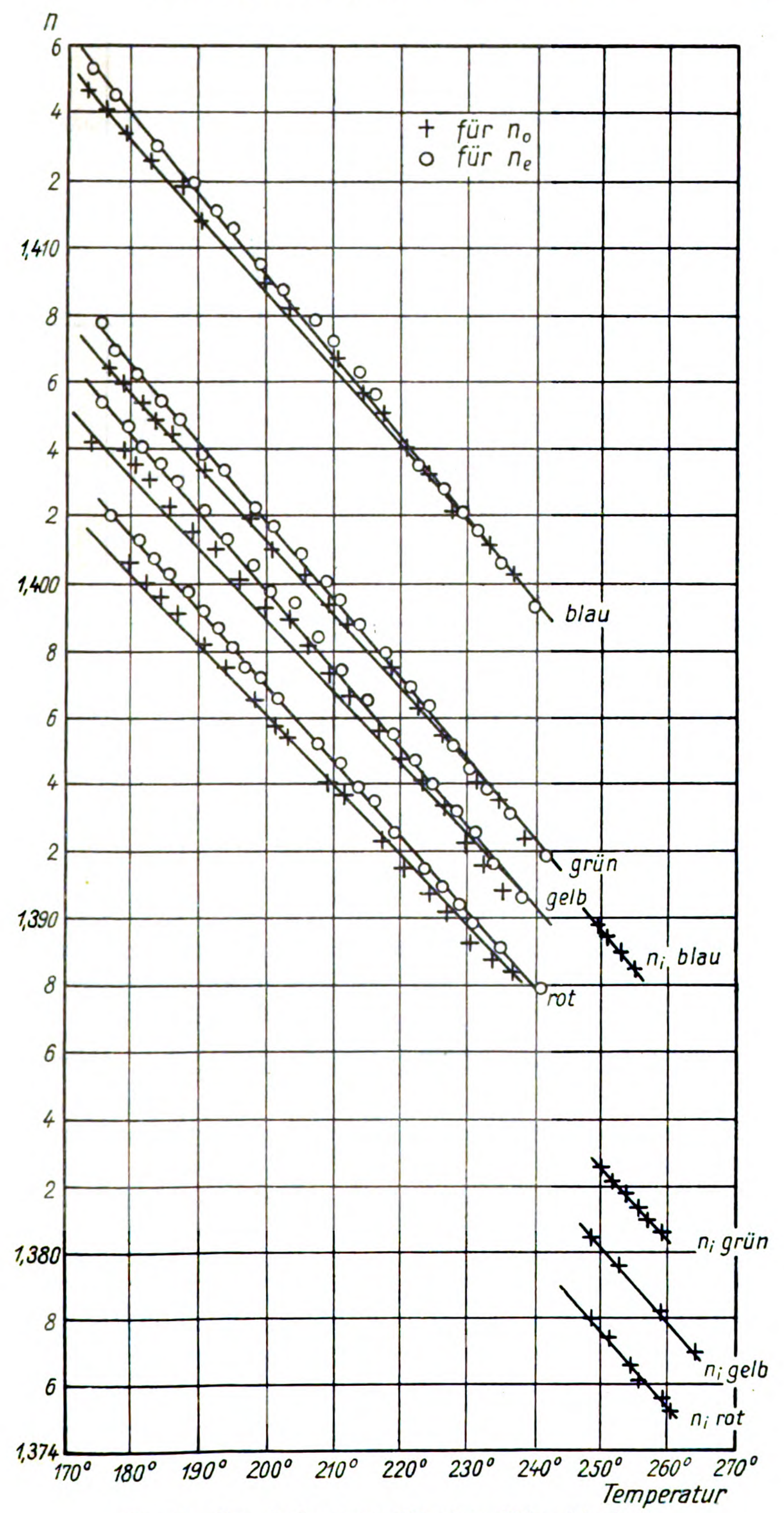


Fig. 6. Isovaleriansaures Natrium (Oberländer).

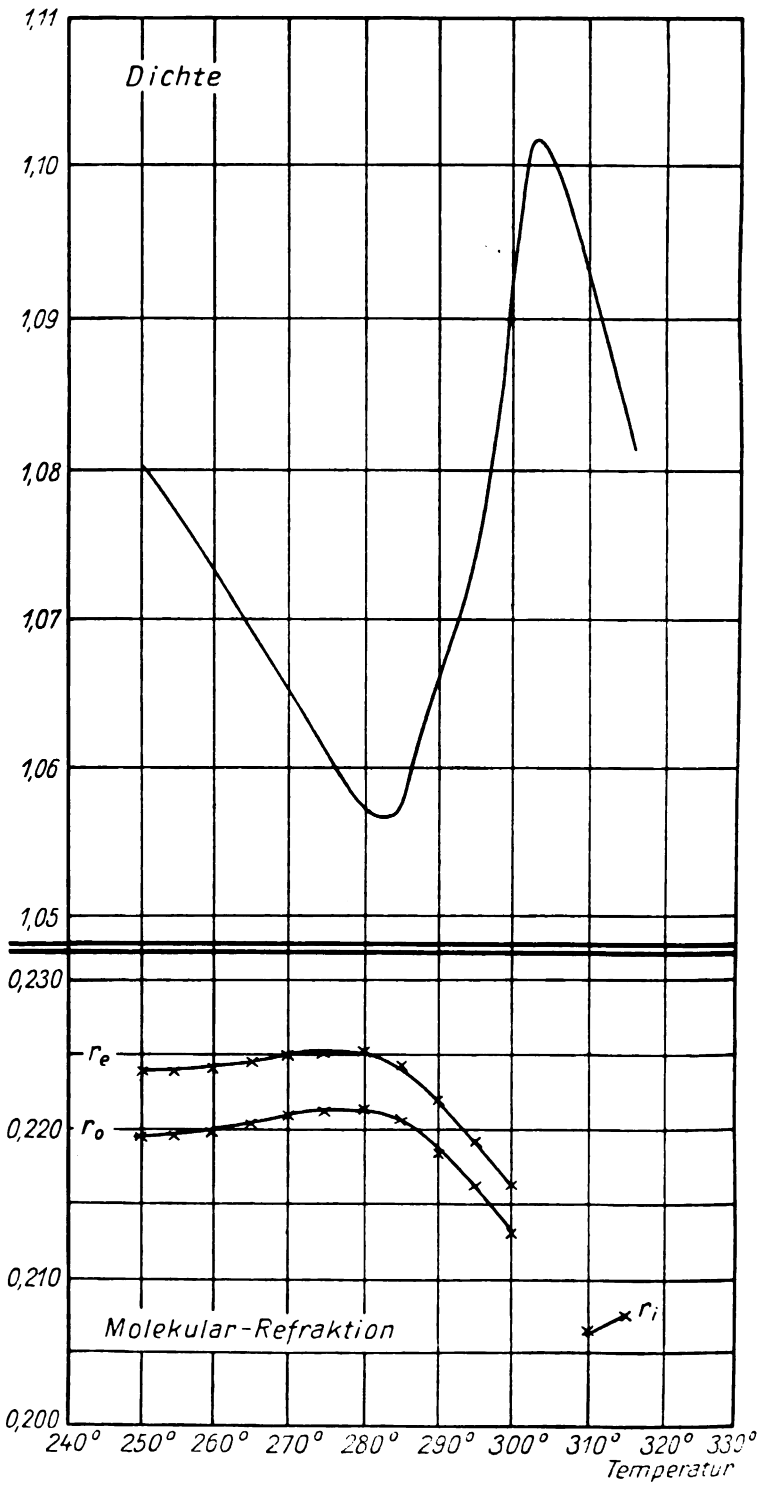


Fig. 7. Dichte und Molekularrefraktion von *n*-buttersaurem Natrium (Oberländer).

Auch Gaubert kommt, wie erwähnt, zu dem Satze, daß die positiv-doppelbrechenden Phasen bei tieferer Temperatur auftreten als die negativen, ohne jedoch wie Vorländer die Beziehung der negativen Phasen zur Aktivität zu erkennen. Wie die von Gaubert untersuchten sind mit einer Ausnahme alle anderen aktiven Substanzen, deren Brechungsindizes gemessen wurden, Derivate des Cholesterins. Leider liegen jedoch bis jetzt weitere genauere Messungen mehrerer Phasen desselben Stoffes nicht vor, sondern man hat sich bei den

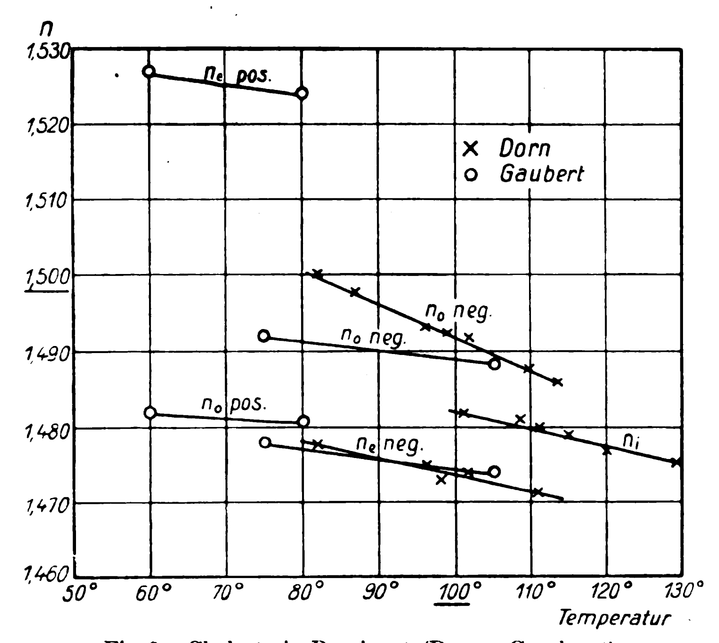


Fig 8. Cholesterin-Propionat (Dorn, Gaubert).

aktiven Substanzen mit der Messung der aktiven Phasen begnügt, weil diese oft ein viel ausgedehnteres Temperaturintervall einnehmen als die anderen Phasen. Es ist daher von diesen nur durch Vorländers qualitative Beobachtung das Vorzeichen der Doppelbrechung bekannt.

Das Cholesterin-Propionat wurde von E. Dorn [24] gleichfalls der Messung unterzogen. Seine Resultate sind in Fig. 8 dargestellt, in welche wir mit Kreisen zugleich Gauberts Werte eingetragen haben.

Die Fig. 9—11 geben Messungen von C. Baestlein [47] an Cholesteryl-Isoamylkarbonat, -Propylkarbonat und -Phenylkarbonat wieder Die Fig. 12 und 13 enthalten die Messungen von W. Kreide [56] an

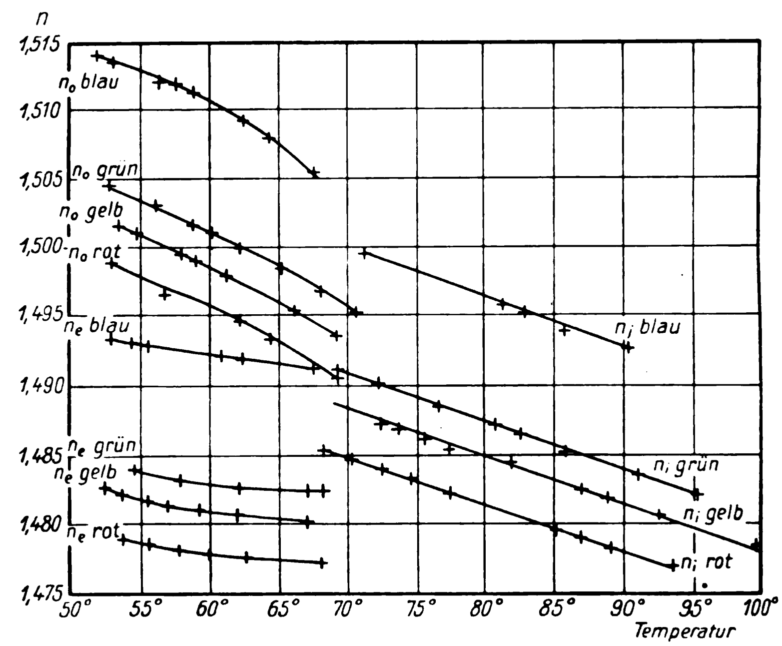


Fig. 9. Cholesteryl-isoamylkarbonat (Baestlein).

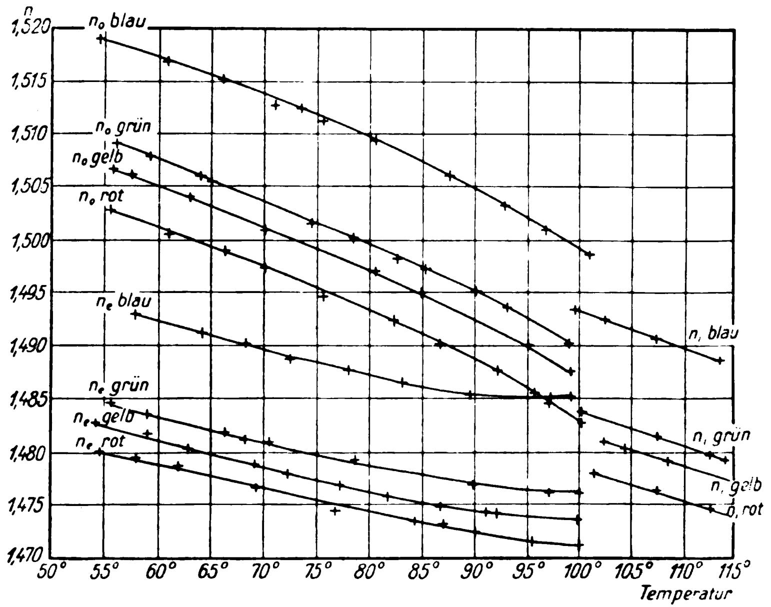


Fig. 10. Cholesteryl-propylkarbonat (Baestlein).

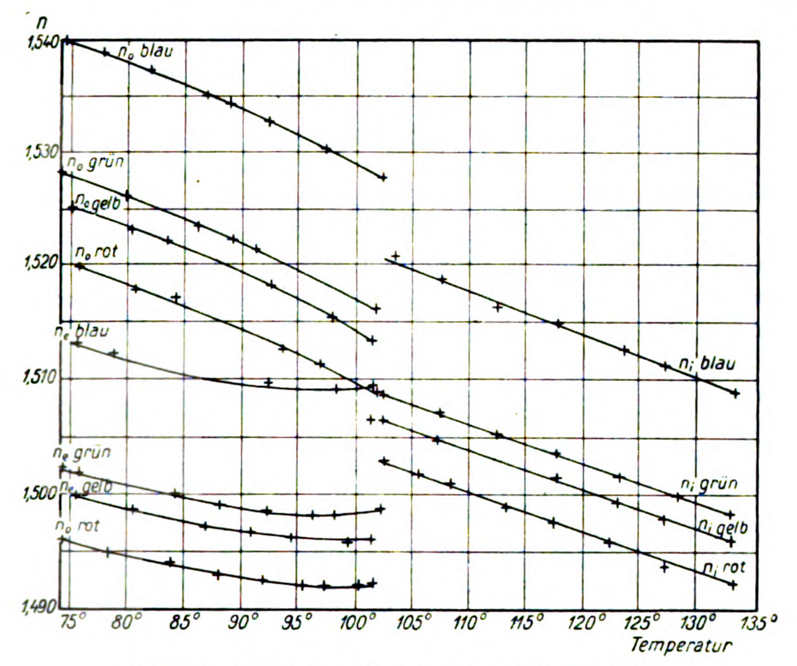


Fig. 11. Cholesteryl-Phenylkarbonat (Baestlein).

Cholesterylchlorid und nitrobenzoesaurem Cholesteryl, Fig. 14 die Messungen des Verf. [42, 53] an *p*-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester, wofür wir abkürzend Cyanester schreiben wollen. Sämtliche Ergebnisse für die Cholesterin-Derivate, wie auch für Cyanester entsprechen dem S. 15 als normal beschriebenen Verhalten der Brechungsindizes in

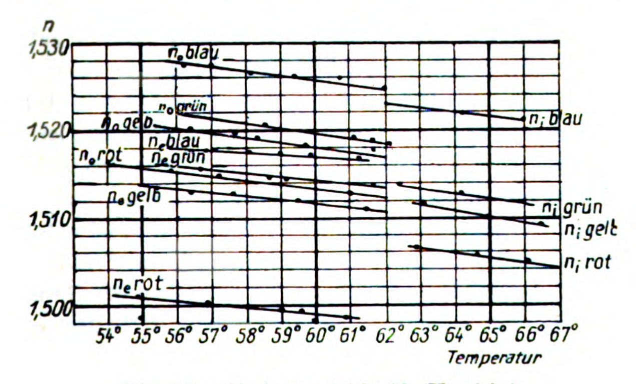


Fig. 12. Cholesterylchlorid (Kreide).

Funktion der Temperatur. Bei einigen Stoffen sehen wir, daß die Abhängigkeit eine rein lineare ist, meistens zeigt sich aber eine merkliche Krümmung der Kurven in den anisotropen Phasen, für welche eine ausreichende Erklärung noch nicht vorliegt. Die später zu besprechende Theorie von M. Born erklärt die auffällige Lage des isotropen Brechungsindex zwischen den anisotropen, jedoch entzieht sich ihr die Krümmung der Kurven, welche sogar ein Minimum haben können. Dies legt den Gedanken an eine Agglomeration der Moleküle nahe, welche mit der Änderung der Temperatur die Dichte beeinflussen dürfte.

Am Cyanester wurden noch etwas eingehender die Dispersionskurven der Brechungsindizes ausgemessen. Die Fig. 15 zeigt, daß

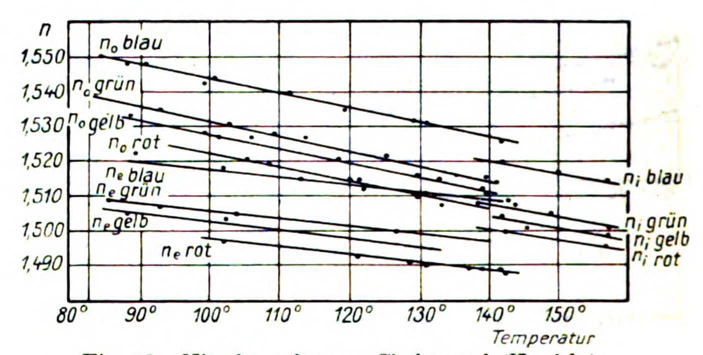


Fig. 13. Nitrobenzolsaures Cholesteryl (Kreide).

die Dispersion für alle Temperaturen normal ist. Ebenso ist in allen früher wiedergegebenen Bestimmungen keine anomale Dispersion gefunden worden. Dies ist um so auffälliger, als parallel und auch schräg zur Achse die Absorption einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeiten der Wellen ausübt, wovon später die Rede sein wird. Allerdings finden sich Andeutungen, aus welchen man bei einigen Stoffen vielleicht doch auf das Vorhandensein von Absorptionen schließen darf. So ließen sich die Grenzen der totalen Reflexion bei *n*-buttersaurem *Na*, *n*-valeriansaurem *Na*, nitrobenzoesaurem Cholesteryl und besonders bei Phenylbenzalamino-α-äthylzimtsäure-*n*-propylester im roten Lichte nur sehr schlecht erkennen. Wird nun der eine Strahl absorbiert, so ist es klar, daß dies sich in einem Verschwinden der Grenze äußern wird, jedoch ist die vermutlich in den genannten Fällen vorhandene Absorption nie so stark, daß sie einen anomalen Verlauf des Brechungsindex bewirkt.

Bei den aktiven Substanzen ist stets eine von **Dorn** aufgefundene Erscheinung bestätigt gefunden, welche wir noch erwähnen wollen. Betrachtet man die zwischen den **Abbeschen** Prismen ausgebreitete

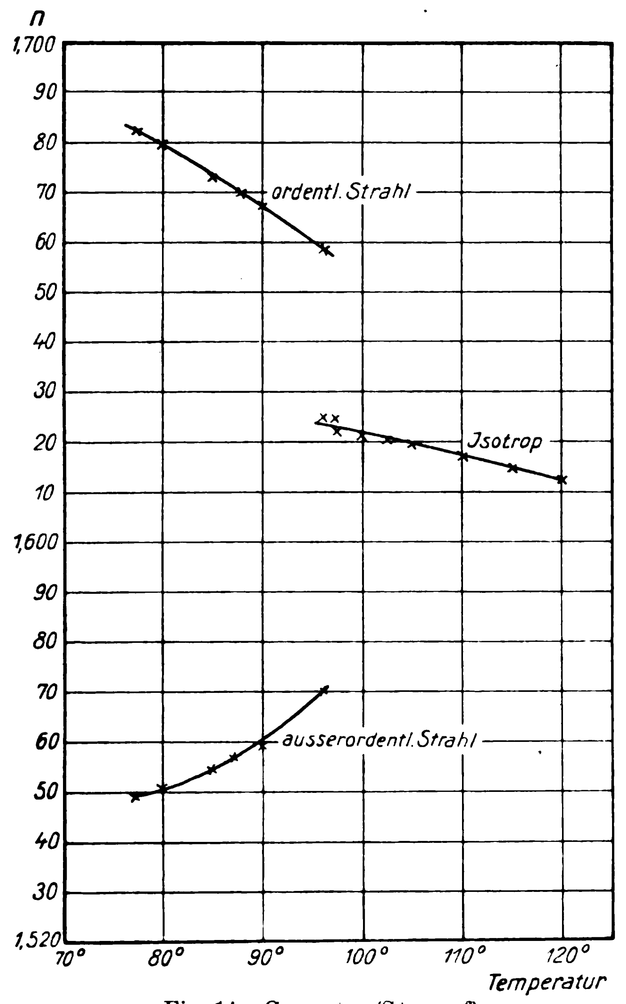


Fig. 14. Cyanester (Stumpf).

Schicht nach dem Übergang von der isotropen in die kristallinisch-flüssige Phase, ohne daß man durch Druck und Verschiebung der Prismen gegeneinander die Elementarkristalle ordnet, so findet man bei der noch trüben Schicht nur eine Grenze der totalen Reflexion.

Alle Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung des aus dieser Grenze berechneten Brechungsindex mit dem ordentlichen Brechungsindex der

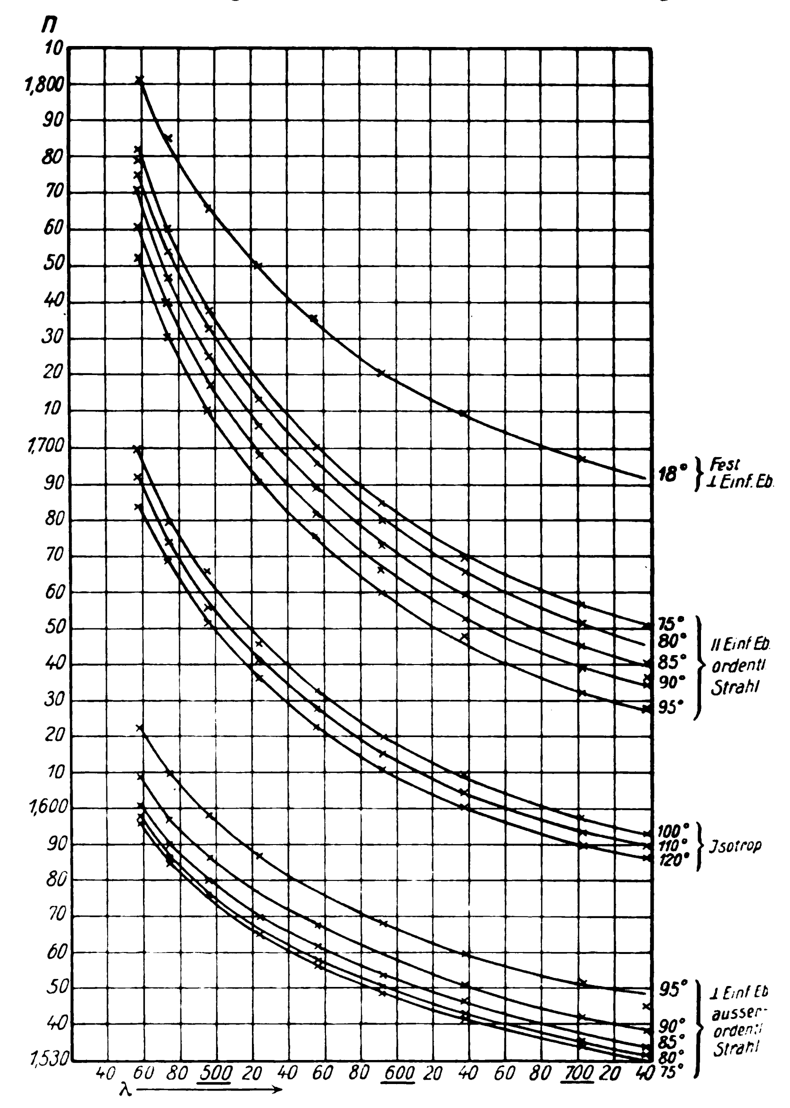


Fig. 15. Cyanester (Stumpf).

geordneten Phase. Jedoch ist das Licht in unmittelbarer Nähe dieser Grenze nicht wie in der geordneten Phase parallel zur Einfallsebene

polarisiert, sondern senkrecht dazu. Dorn gibt hierfür folgende Erklärung. Nehmen wir an, daß vor der Ordnung alle Elementarkristalle in der Schichtebene liegen, jedoch alle möglichen Lagen in derselben haben mögen. Da die Wellennormale in der Schichtebene liegt, ist diese der Hauptschnitt für alle Elementarkristalle. Da ferner die Einfallsebene in der betrachteten Anordnung senkrecht zur Schichtebene liegt, so ist der ordentliche Strahl senkrecht zur Einfallsebene polarisiert. Im Falle der Ordnung der Elementarkristalle, wenn sie also senkrecht zur Schichtebene stehen, muß der ordentliche Strahl dagegen parallel zur Einfallsebene polarisiert sein. Diese Erscheinung spricht also wiederum dafür, daß die Lagen parallel und senkrecht zu den begrenzenden Platten Gleichgewichtslagen sind, daß jedoch bei den aktiven Substanzen die letztere die stabile ist. (Vgl. S. 7 u. 8.)

Kap. 2. **Drehung der Polarisationsebene.**

Die ersten orientierenden Beobachtungen über die Drehung der Polarisationsebene bei optisch-aktiven flüssig-kristallinischen Substanzen sind wiederum von O. Lehmann [5, 6] angestellt worden. Er brachte flüssig-kristallinische Substanzen zwischen eine Linse und ein Planglas, wie S. 9 geschildert. Verhält sich die Substanz wie eine Schicht eines einachsigen aktiven Kristalls, dessen Achse senkrecht zur Ebene des Planglases steht, so erhält man im polarisierten parallelen Licht die Kurven gleicher Drehung als konzentrische Kreise auf den Linien konstanter Schichtdicke. Lehmann gibt an, daß er bei Cholesteryl-azetat, -benzoat, -oleat diese Ringe beobachtete, ohne sie jedoch zahlenmäßig zu verwerten. Ferner beobachtete er solche Ringe merkwürdigerweise bei inaktiven Stoffen, wie Azoxyphenetol und -anisol, wenn er sie mit Öl mischte, und dadurch eine Emulsion hervorrief, in welcher die flüssig-kristallinischen Stoffe in Tropfen suspendiert waren. Er setzt diese in Analogie zu Reuschs Glimmerkombinationen. Es ist nicht klar zu ersehen, ob die so beobachteten Ringe wirklich auf Drehung beruhen oder vielmehr den auf S. 10 beschriebenen Ringsystemen ähneln.

Eine größere Anzahl von Daten über die Stärke der Drehung der wichtigsten der Vorländerschen Stoffe ist von Vorländer und Huth [46] gegeben worden. Sie haben im Natriumlicht an dünnen planparallelen Schichten zwischen zwei Glasplatten die Drehung bestimmt.

Ausführlichere Dispersionsmessungen der Drehung sind am *p*-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester vom Verfasser [42, 53] gemacht

worden. Während feste aktive Kristalle in Schichtdicken von 1 mm etwa 30° (Quarz) bis zu 300° (Zinnober) im Natriumlicht drehen, erreicht die Drehung bei den flüssigen Kristallen oft sehr viel höhere Beträge, was die Messung erleichtert. Dagegen ist man gezwungen, die Dicke der zu untersuchenden Substanzen sehr gering zu nehmen, wodurch ihre genaue Bestimmung schwierig wird und am besten durch die S. 14 geschilderte optische Methode ausgeführt wird. Man kann jedoch die Dickenmessung umgehen, wenn man die Lehmannsche Anordnung eines linsenförmigen Präparates verwendet. Bei den Messungen an „Cyanester“ wurden nach dieser Methode die Durchmesser der kreisförmigen Kurven gleicher Drehung im monochromatischen Licht ausgemessen und daraus die spezifische Drehung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Legt man über das Ringsystem diametral einen Spalt, so schneidet dieser eine Anzahl dunkler Punkte heraus. Läßt man dann statt monochromatischem weißes Licht einfallen, so erhält man nach spektraler Zerlegung ein Bild, welches die ganze Dispersionskurve der Drehung enthält. Denn da für jede Farbe der Durchmesser der Ringe entsprechend der Dispersion der Drehung ein anderer ist, so entstehen aus den im weißen Licht verschwommenen Punkten im Spektrum Kurven, welche Dispersionskurven der Drehung darstellen würden, wenn die Schicht nicht linsenartig, sondern streng keilförmig wäre. Diese Bilder wurden photographiert, und ihre Ausmessung ermöglichte die Berechnung der Dispersionskurven. Durch die Photographie wurde dabei der Nachteil der okularen Beobachtung vermieden, daß während der Messung die Temperatur sich ändert oder durch Strömungen in der Flüssigkeit die optischen Eigenschaften beeinflußt wurden. Es wäre wohl zu wünschen, daß nach dieser Methode das reiche, zur Zeit vorliegende Material der Beobachtung unterzogen würde, denn, wie wir später sehen werden, stellt die Theorie manche Fragen, für welche durch fernere Beobachtungen Aufschlüsse zu erwarten wären.

Wir geben in der Tab. II und der Fig. 16 die Resultate der am Cyanester für verschiedene Temperaturen angestellten Messungen. Fig. 17 ist eine Wiedergabe einer Dispersionsphotographie. Zur Orientierung über die Farben ist darunter ein Heliumspektrum abgebildet, an welches die Wellenlängen angeschrieben sind.

Das Interessanteste an diesem Bilde ist, daß im Gelb ein äußerst starker Absorptionsstreifen der einen zirkularen Welle sichtbar ist. Wird die eine Welle vollständig absorbiert, so verläßt die Schicht rein zirkulares Licht, welches von der zweiten Welle herrührt. Dieses wird also von

Tabelle II.

Drehung von Cyanester (Stumpf).

Temp. 75°		Temp. 80°	
λ	ϑ	λ	ϑ
658	5300°	642	6000°
626	8000	636	8300
610	16300	522	33000
516	37700	508	25900
498	28500	492	22600
468	26400	473	21900
452	27650	460	22500
440	32000	446	25100

Temp. 85°		Temp. 90°		Temp. 95°	
λ	ϑ	λ	ϑ	λ	ϑ
652	5900°	658	4900°	668	5500°
625	12800	636	10300	652	8500
528	26200	544	25100	558	27600
516	21000	528	19000	544	13900
478	17700	486	15200	516	11500
446	21200	464	16300	498	11300
		446	19400	478	11800
				456	13800

dem Analysator nicht ausgelöscht und dadurch erscheint dieser pleochroitische Absorptionsstreifen gleichmäßig hell. In einiger Entfernung vom Absorptionsstreifen kombinieren sich dann die beiden ungleich starken zirkularen Wellen zu elliptischem Licht. Je nach der Schichtdicke wird die Elliptizität des austretenden Lichtes für eine bestimmte Farbe eine andere sein. Daher setzen die dunklen Drehungskurven in der Mitte des Bildes, entsprechend der kleinsten Schichtdicke, zuerst wieder ein. Der Verlauf der Drehung (ϑ) ist, der Theorie völlig entsprechend, in einem Teile des Spektrums anomal, in der Weise, daß die Drehung von beiden Seiten nach dem Absorptionsstreifen zu sehr stark ansteigt. Nehmen wir an, daß der Brechungsindex (n_-) der absorbierten Welle (welche im Falle des Cyanesters die negativ rotierende ist) den aus der Dispersionstheorie folgenden, in Fig. 18 skizzierten Verlauf hat, daß dagegen die nichtabsorbierte Welle (n_+) eine normale Dispersion hat, so ergibt sich aus der Figur für die Differenz $\chi = n_- - n_+$,

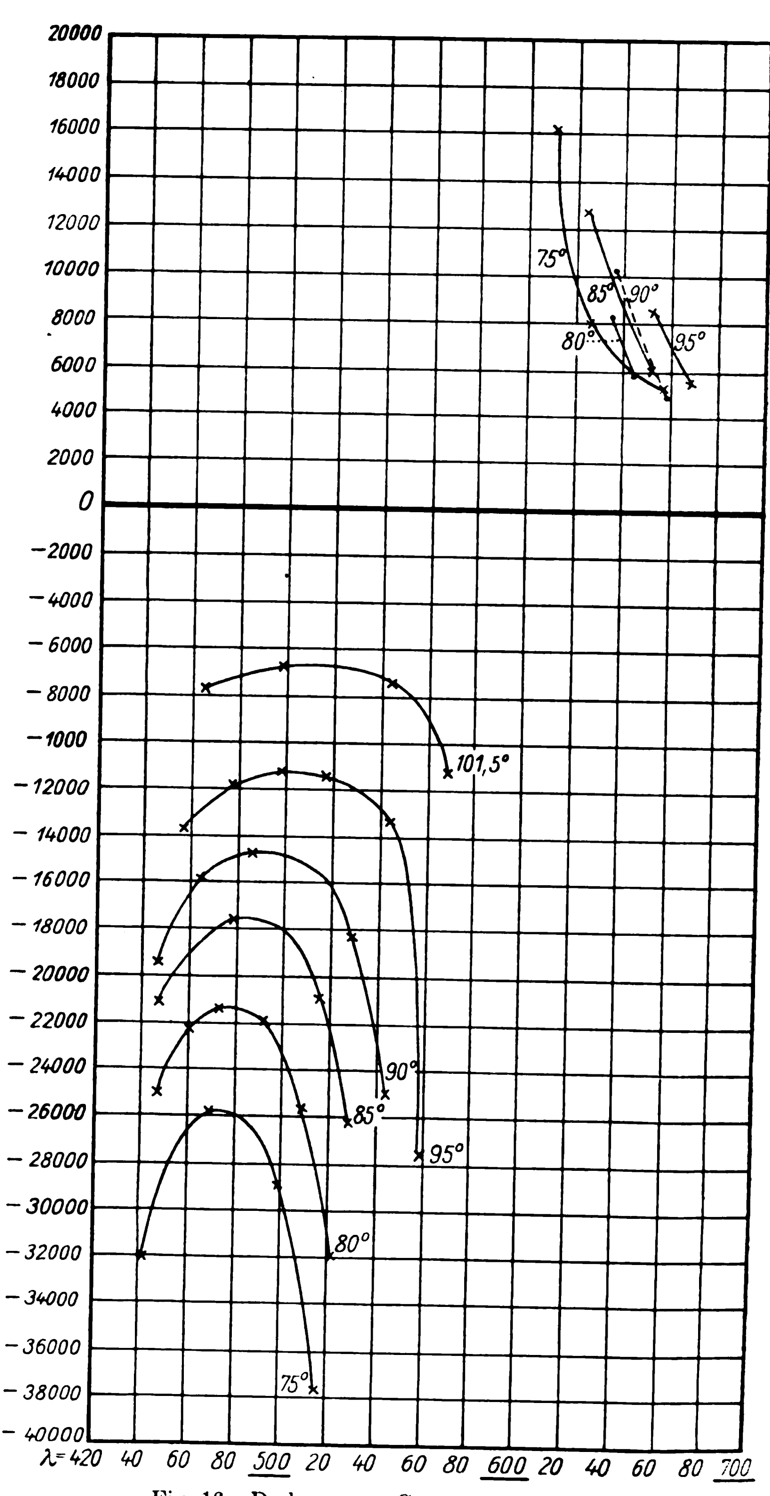


Fig. 16. Drehung von Cyanester (Stumpf).

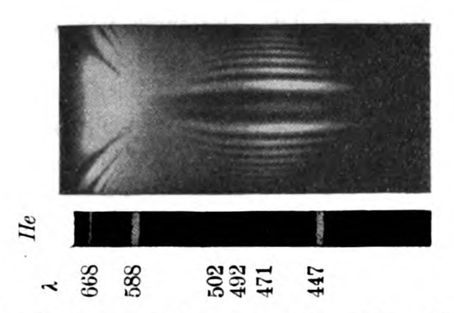


Fig. 17. Drehung von Cyanester (Temp. 80°) (Stumpf).

welche der Drehung proportional ist, der Verlauf, wie er am Cyanester beobachtet ist. Insbesondere folgt, daß zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens die Drehung verschiedene Vorzeichen hat. Von einer interessanten Folge dieses Vorzeichenwechsels wird später (S. 45) zu sprechen sein.

Der Pleochroismus dieser Substanz ist so stark, daß im Absorptionsstreifen völlig zirkulares Licht austritt, was mit Hilfe eines $^1/_4\lambda$-Glimmerblättchens nachgeprüft wurde. Dies ist als ein weiterer direkter Beweis der Richtigkeit von Fresnels Hypothese anzusehen, welche die Drehung optisch-aktiver Stoffe darauf zurückführt, daß sich in denselben zwei zirkulare Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fortzupflanzen vermögen. Um die Stärke der Absorption direkt zu messen, wurde eine photometrische Vorrichtung konstruiert, welche in einem Strahlengang erlaubte, zirkulares Licht auf die zu untersuchende Schicht einfallen zu lassen, während der zweite Strahlengang zwei Nicolsche Prismen enthielt, welche seine Helligkeit der des anderen gleichzu-

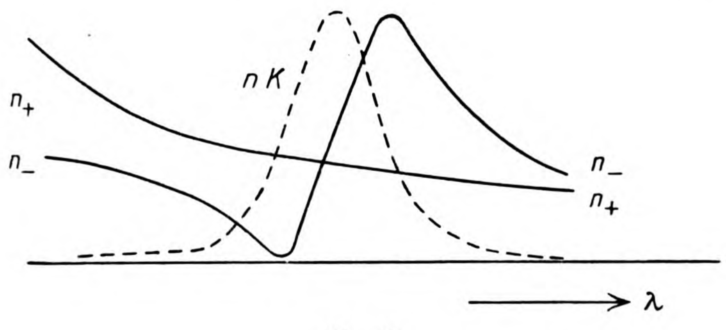


Fig. 18.

machen und zu messen gestattete. Es ergab sich, daß die Absorption der negativ rotierenden Welle im Gelb ein sehr hohes Maximum erreicht und daß der Absorptionsstreifen über das ganze sichtbare Spektrum sich erstreckt. Dagegen war für die positive Welle eine Absorption überhaupt nicht meßbar. Es wurde wegen des theoretischen Interesses versucht, die Lage eines vielleicht doch vorhandenen Absorptionsmaximums dieser Welle dadurch zu bestimmen, daß vier Präparate von Cyanester hintereinandergelegt wurden. Obwohl durch

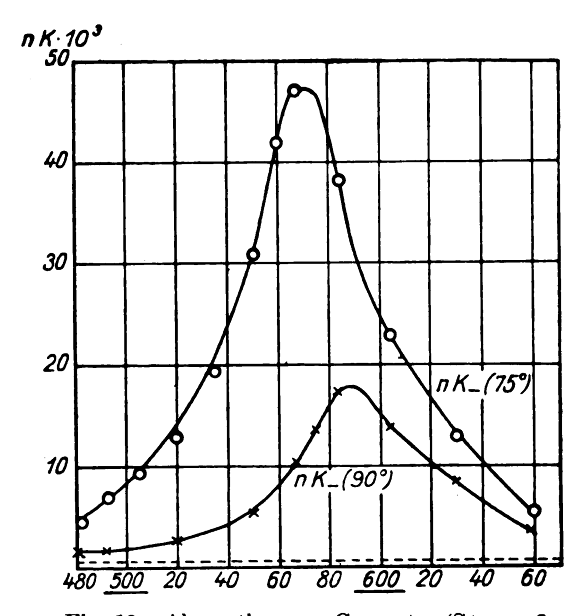


Fig. 19. Absorption von Cyanester (Stumpf).

eine solche Vergrößerung der Schichtdicke die Absorption sehr verstärkt werden mußte, blieb sie noch unter der Grenze des mit der benutzten Anordnung Meßbaren. Wir geben in Fig. 19 die Resultate dieser Messungen des Absorptionsindex $n\varkappa_-$ für die beiden Temperaturen 75° und 90° wieder. Man sieht, daß das Absorptionsmaximum bei tieferer Temperatur mehr nach den kürzeren Wellenlängen hin wandert. Die gestrichelte Linie gibt die obere Grenze, unter welcher $n\varkappa_+$ sicherlich liegt.

Die pleochroitische aktive Absorption wurde, leider nur qualitativ, von Alsleben [69] an Cholesteryl-Propionat und -Äthylkarbonat beobachtet. Er photographierte mit einem Spektrographen den

Absorptionsstreifen, welcher im Spektrum auftrat, wenn links (negativ) rotierendes Licht die Schichten durchsetzte. Die positive Welle zeigte auch bei diesen Stoffen keine Andeutung einer Absorption. Eigentümlicherweise wanderte aber hier der Absorptionsstreifen bei fallender Temperatur zu größeren Wellenlängen (von $\lambda = 440\,\mu\mu$ bei 100^0 C bis zu $\lambda = 460\,\mu\mu$ bei 85^0 für –Propionat und von $\lambda = 370\,\mu\mu$ bei 90^0 bis zu $\lambda = 390\,\mu\mu$ bei 50^0 für -Äthylkarbonat). Cyanester zeigte die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit.

Wir wollen zur Geschichte dieser Erscheinung bemerken, daß die pleochroitische Absorption zirkularer Wellen bei aktiven Substanzen zuerst von Haidinger[1]), später von Dove[2]) an Amethyst gefunden wurde, wenn auch nicht in dem starken Maße, daß der eine Strahl merklich vollständig absorbiert wurde. Doch scheinen nur seltene, und zwar die tief violett gefärbten Exemplare von Amethystkristallen sie zu zeigen; Perucca [68] hat kürzlich vergeblich danach gesucht. Es würde für die Prüfung der Theorie aussichtsvoll erscheinen, an diesen Stoffen die optischen Eigenschaften zu studieren, welche sie in Richtungen schräg zur optischen Achse haben und welche, wie die bei flüssig-kristallinischen Substanzen gefundenen, sehr eigenartig sein dürften. Bei den festen Kristallen hat man dabei den flüssigen gegenüber den Vorteil, Platten zu erhalten, deren Normale in beliebigem Maße gegen die Achse geneigt ist.

Auch an isotropen aktiven Substanzen wurde Pleochroismus bemerkt, zuerst von Cotton [2], dann von Tschugaeff und Ogorodnikoff [32, 44], Darmois [3] und Bruhat [35]. Hier zeigt sich die Wirkung der aktiven Absorptionen auf die Drehung in der Weise, daß die Kurve der positiven Drehung vom Rot nach dem Gelben zu ansteigt, dort ein Maximum erreicht, im Grüngelb durch Null geht und bei $\lambda = 530\,\mu\mu$, wo die Absorptionen einsetzen, erhebliche negative Werte annimmt. Es ist also unter dem Einfluß der Absorption die Drehung allmählich auf die negative Seite gedrängt worden.

Ein dem Cyanester durchaus ähnliches Verhalten zeigen einige Cholesterylderivate, welche Lenk [57] auf ihre Drehung hin untersucht hat. Er hat von Cholesterylpropionat für mehrere Temperaturen die Dispersionskurven der Drehung ausgemessen, welche wir in Fig. 20 wiedergeben. Der Verlauf derselben entspricht völlig demjenigen bei Cyanester, nur daß der Absorptionsstreifen nicht im Gelb, sondern im

1) W. Haidinger, Pogg. Ann. (3) **70**, 531, 1847.
2) H. W. Dove, Pogg. Ann. **110**, 285, 1860.

Blau liegt, und daß die Werte, welche die Drehung in unmittelbarer Nähe desselben annimmt, nicht ganz so groß sind. Wiederum ist jedoch die Temperaturabhängigkeit der Lage des Streifens die entgegengesetzte,

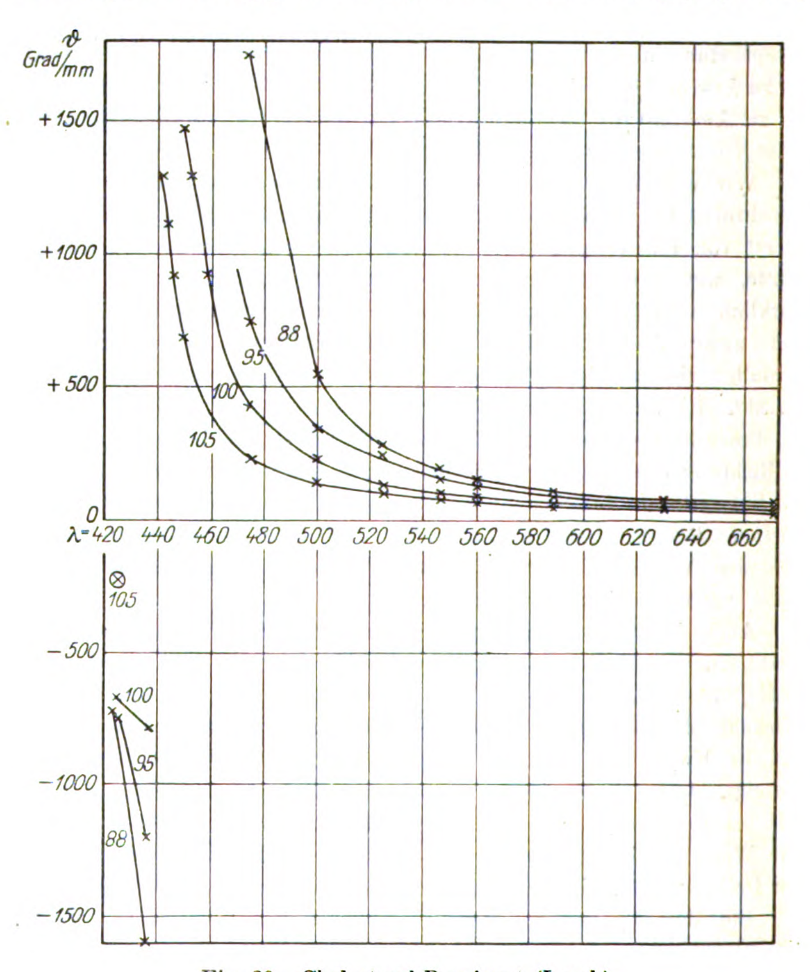


Fig. 20. Cholesteryl-Propionat (Lenk).

er wandert mit abnehmender Temperatur zu größeren Wellenlängen. Dasselbe zeigen auch die anderen Stoffe: Cholesteryl-Methylkarbonat, -Äthylkarbonat und -Propylkarbonat, bei welchen jedoch die Absorption im Ultraviolett liegt und erst bei den tiefsten Temperaturen in das sichtbare Spektrum hineinrückt. Bei diesen Stoffen hat Lenk die

Temperaturabhängigkeit der Drehung für vier Farben gemessen. Ihre Aktivität ist durchweg geringer als die des zuerst erwähnten Stoffes.

Die Temperaturabhängigkeit der Drehung war gleichfalls das Ziel der Beobachtungen von Franke [49]. Er untersuchte die Stoffe Anisalamino-α-methylzimtsäure-akt-amylester und Anisalaminozimtsäure-akt-amylester und eine Mischung gleicher Teile beider Substanzen. Als Meßinstrument für die Drehung der Polarisationsebene verwendete er eine an das von Macaluso und Corbino bei ihren Messungen der magnetischen Drehung verwendete Instrument anknüpfende Kombination von drei nebeneinander liegenden Quarzkeilen, welche senkrecht zur Achse geschnitten waren, und von welchen ein linksdrehender von den beiden anderen rechtsdrehenden eingefaßt war. Zwischen zwei gekreuzten Nikols zeigen diese Keile die bekannten Streifen gleicher Drehung. Legt man eine drehende Schicht darüber, so werden die Streifen in den links- und rechtsdrehenden Keilen in entgegengesetzter Richtung verschoben, was zur Messung benutzt werden kann. Die beobachteten Werte der Drehung waren sehr inkonstant in bezug auf die Temperatur. Doch zeigte sich, daß ebenfalls die Schmelzpunkte der Substanzen schwankten. Franke bemerkte, daß man eine Regelmäßigkeit in den Drehungskurven erhält, wenn man die Temperaturen relativ zu den Schmelzpunkten rechnet. Aus unaufgeklärten Ursachen wurden bei den beiden Stoffen die Temperaturintervalle der flüssig-kristallinischen Phasen in der Temperaturskala verschoben, diese behielten aber ihre Eigenschaften sonst bei. Es zeigte sich auch bei diesen Stoffen pleochroitische Absorption, welche am roten Ende des Spektrums lag und nur bei dem zweitgenannten einen anomalen Verlauf der Drehung bewirkte.

An einem Präparat, welches zu gleichen Teilen aus beiden Substanzen gemischt war, stellte Franke fest, daß die Drehung in Annäherung der Mischungsregel folgt. Dies ist wohl zu erwarten für Farben, welche vom Absorptionsstreifen so weit entfernt sind, daß dessen Verschiebung, welche durch die Mischung hervorgerufen wird, noch keinen Einfluß auf die Drehung hat.

Einen sehr einfachen Versuch zum Nachweis der zirkularen Absorption hat Giesel [26] angegeben. Er hat damit gleichzeitig bewiesen, daß das Licht der sogenannten „Schillerfarben“ zirkular polarisiert ist und in seiner Wellenlänge genau dem Absorptionsstreifen entspricht. Aus einem Gemisch von vier Cholesterinderivaten, das sich bei Zimmertemperatur stundenlang im flüssig-kristallinischen Zustand erhält, hat er zwei planparallele Schichten hergestellt, welche intensive Schillerfarben im Grün zeigen. Durch einen Nikol und ein Viertelwellenlängen-

Glimmerblatt lassen sich diese Schillerfarben auslöschen, sie bestehen also aus zirkular polarisiertem Licht. Betrachtet man die Schillerfarben des einen Präparates durch das zweite hindurch, so erhält man ebenfalls Auslöschung, das zweite Präparat absorbiert also dasselbe zirkulare Licht, das von dem anderen reflektiert wird. Giesel versuchte vergeblich, nachzuweisen, daß bei schiefer Inzidenz das reflektierte Licht elliptisch polarisiert sei, was nach der Theorie von Airy für das durchgehende Licht zu erwarten ist[1]). O. Lehmann [28] hat dann darauf hingewiesen, daß ihm die zirkulare Absorption der Cholesterinderivate für bestimmte Wellenlängen schon seit langem bekannt war. Er zitiert eine Stelle aus seinem Buch „Molekularphysik" **2**, 588, 1889, wo er folgendes sagt: „Was die Ursache dieser chromatischen Polarisation anbelangt, so erscheint es jedenfalls ausgeschlossen, daß die Masse an sich die Polarisationsebene des Lichtes drehe. Hiergegen spricht einesteils die Stärke der Drehung, anderenteils die große Veränderlichkeit derselben und die Unmöglichkeit, beim Übergang von Rechtsdrehung in Linksdrehung selbst homogenes Licht auszulöschen. Es kann somit nur Drehung infolge Superposition zahlreicher dünner Kristallamellen in Frage kommen." Hiernach hat Lehmann anscheinend bereits damals die Verschiedenheit des Vorzeichens der Drehung zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens gefunden, sie aber nicht klar mit der Absorptions- und Dispersionstheorie in Verbindung gebracht und messend verfolgt. Über seine Hypothese von dem physikalischen Grund dieser Erscheinungen führt er dann weiter aus: Das Auftreten der Schillerfarben sei an die Existenz zweier flüssig-kristallinischer Modifikationen gebunden. Daher nimmt er an, daß beide Phasen ineinander gelöst sein können, jedoch so, daß sie Schichten bilden, deren jede aus nur einer Modifikation besteht. Dann erhält man ein System, das analog den bekannten Säulen von Reusch Drehung zeigt. Haben die Schichten eine solche Dicke, daß der in ihnen entstehende Gangunterschied $\lambda/2$ beträgt, so geben sie Farben dünner Blättchen für diese Wellenlänge, woraus das monochromatische Reflexionsvermögen zu erklären ist. Wenn eine so komplizierte Annahme, wie die der schichtenförmigen Lösung zweier Modifikationen, auch nicht sehr überzeugend ist, so wollen wir

1) Dies gelang dem Verf. bei Cyanester [42] dadurch, daß das Präparat in eine Flüssigkeit getaucht wurde, wodurch man die Verkleinerung des Einfallswinkels vermeidet, welche dadurch entsteht, daß der Strahl beim Eintritt in das Präparat dem Einfallslote zu gebrochen wird. Bei dem inneren Einfallswinkel von 30° war das Achsenverhältnis der Ellipse des reflektierten Lichtes 0,2, bei 45° merklich Null.

sie doch erwähnen, da die Theorie zwar die pleochroitische Absorption erklärt, jedoch anscheinend[1]) das zirkulare Reflexionsvermögen nicht richtig wiederzugeben vermag.

Da das als Schillerfarben reflektierte Licht diffus ist, obwohl die Polarisation regelmäßig ist, erhält man kein Abbild einer Lichtquelle, und man kann diese Erscheinung noch nicht als erklärt ansehen. M. Born denkt an eine Art Zerstreuung des Lichtes an den großen Molekülen nach Art der Rayleighschen Theorie des Himmelsblaus.

Von mehreren Beobachtern wurde gefunden, daß die Schillerfarben bei manchen Präparaten nicht spontan auftreten, sondern erst sichtbar werden, wenn man die Gläser etwas gegeneinander verschiebt. Dies hat seinen Grund in den höchst verwickelten Absorptionserscheinungen, von denen später die Rede sein wird. Hier wollen wir nur anführen, daß aus den bisherigen Beobachtungen der Satz gefolgert werden kann: Diejenigen Farben und Polarisationszustände, welche stark absorbiert werden, werden auch als Schillerfarben reflektiert. Nun zeigen (vgl. z. B. S. 54) manche Stoffe das Absorptionsmaximum der einen Welle nicht parallel, sondern schräg zur optischen Achse. Wenn es sich dabei um beträchtliche Winkel handelt, so sind bei der normalen Lage der Elementarkristalle senkrecht zu der Schichtebene weder Absorption noch Schillerfarben zu bemerken. Diese kommen erst zum Vorschein, wenn man durch das Verschieben der Gläser die Elementarkristalle für kurze Zeit schräg stellt. Man würde also bei solchen Schillerfarben zu erwarten haben, daß sie nicht wie gewöhnlich zirkulare, sondern elliptische Polarisation zeigen, wobei die Ellipsenachse angenähert in die Richtung der Verschiebung oder senkrecht zu ihr fallen muß.

Kap. 3. **Zur Theorie der einachsigen aktiven absorbierenden Kristalle.**

Der weiteren Betrachtung der an aktiven absorbierenden flüssigen Kristallen beobachteten optischen Erscheinungen wollen wir eine Darstellung der aus der Theorie folgenden Formeln vorausschicken, welche wir größtenteils einer Abhandlung von W. Voigt [10, 11] entnehmen. Die Formeln der Voigtschen Theorie, soweit sie durchsichtige Substanzen betreffen, folgen aus der später zu besprechenden Bornschen Theorie durch Spezialisierung auf nichtpolare Moleküle.

Für nichtabsorbierende aktive Kristalle, wie z. B. Quarz, liegen

---

1) Ich verdanke die Mitteilung dieser Tatsache Herrn Dr. C. Foersterling.

die Verhältnisse sehr einfach. Nach Fresnels Erklärung der Drehung berühren sich die beiden Wellenflächen, welche für einachsige Kristalle eine Kugel und ein Ellipsoid sind, in der optischen Achse nicht, und außerdem sind die beiden Wellen in dieser Richtung nicht linear, sondern zirkular polarisiert. Nach Airy gehen nun diese zirkularen Schwingungen in der Weise in die beiden linearen, welche senkrecht zur Achse sich fortpflanzen, über, daß sie sich in den Zwischenrichtungen in elliptische Schwingungen mit allmählich abnehmender Elliptizität verwandeln. Die Achsen der Ellipsen liegen dabei in den Richtungen parallel und senkrecht zum Hauptschnitt. Nach W. Voigt ist die Elliptizität auch in Richtung senkrecht zur Achse nicht völlig Null, wenn auch ihr Wert sehr klein sein kann. Für absorbierende aktive Kristalle können die Verhältnisse jedoch bedeutend verwickelter sein.

Man erhält eine Darstellung der optischen Aktivität, wenn man in den Schwingungsgleichungen der Elektronen zu dem polaren Vektor der elektrischen Feldstärke einen achsialen Vektor oder dessen zeitlichen Differentialquotienten hinzufügt. Als solcher bietet sich die magnetische Feldstärke. Um der Energiegleichung zu genügen, wird die sonst in der Optik gebräuchliche Vertauschung der magnetischen Feldstärke und der Polarisation aufgegeben. Analog der elektrischen wird nunmehr die magnetische Polarisation aus der Feldstärke und „Teilpolarisationen" zusammengesetzt. Die magnetischen Teilpolarisationen sind dabei durch die zeitlichen Ableitungen der elektrischen bestimmt. Wir beschränken uns auf die Betrachtung einachsiger Kristalle. Die Konstantensysteme, mit denen in den Schwingungsgleichungen der magnetische Vektor, in den Definitionsgleichungen der magnetischen Polarisationen die elektrischen Teilpolarisationen eingeführt werden, sind durch die Energiegleichung verbunden, daher behält die Theorie von W. Voigt für einachsige Kristalle nur zwei Konstanten der Aktivität bei, welche sich auf die Richtungen parallel und senkrecht zur optischen Achse beziehen. Im Gegensatz dazu stehen die älteren Theorien und die erste Drudesche[1]), welche nur eine Konstante der Aktivität führen. Die Entdeckung von Pocklington[2]), daß bei zweiachsigen aktiven Kristallen der Rotationssinn der Drehung in beiden Achsen verschieden ist, ferner die von Voigt [10, 11] angestellten Beobachtungen über die Elliptizität der in Quarz senkrecht zur Achse fortgepflanzten Schwingungen entscheiden durchaus zu-

1) P. Drude, Gött. Nachr. S. 400, 1892.
2) Pocklington, Phil. Mag. (6) 2, 361, 1901.

gunsten der zweikonstantigen Theorie. Wir werden im folgenden (S. 45) eine neue Erscheinung (einen „Achsenkegel") kennen lernen, welche ebenfalls nur durch die zweikonstantige Theorie darstellbar ist.

§ 1. Die allgemeinen Formeln.

Wir denken uns die optische Achse des einachsigen Kristalls in die Z-Richtung des Koordinatensystems gelegt. Dann bezeichnen wir die Konstanten, die in der X- oder Y-Richtung gelten, mit dem Index 1, die in der Z-Richtung geltenden mit dem Index 3. Der Index h beziehe sich auf die h^{te} Elektronengattung. Bezeichnen wir ferner mit:

ABC die Komponenten der magnetischen Feldstärke,
XYZ „ „ „ elektrischen Feldstärke,
$\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{C}$ „ „ „ magnetischen Polarisation,
$\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ „ „ „ elektrischen Polarisation,
$\mathfrak{a}_h, \mathfrak{b}_h, \mathfrak{c}_h$ „ „ „ magnetischen Teilpolarisation (welche durch die Schwingung der h^{ten} Elektronengattung bewirkt wird),
$\mathfrak{x}_h, \mathfrak{y}_h, \mathfrak{z}_h$, „ „ „ elektrischen Teilpolarisation (welche durch die Schwingung der h^{ten} Elektronengattung bewirkt wird),
m_h und e_h die Masse und Ladung der h^{ten} Elektronengattung,
x_h, y_h, z_h die Elongationen der Elektronen, N_h ihre Anzahl in der Volumeneinheit,
h_{h1} und h_{h3} die Reibungskonstanten,
k_{h1} und k_{h3} die Konstanten der quasielastischen Kraft,
d_{h1} und d_{h3} die beiden Parameter der Aktivität,

dann sind die Schwingungsgleichungen der Elektronen h:

$$\begin{aligned} m_h \frac{\partial^2 x_h}{\partial t^2} + h_{h1} \frac{\partial x_h}{\partial t} + k_{h1} x_h + d_{h1} \frac{\partial A}{\partial t} &= e_h X, \\ m_h \frac{\partial^2 y_h}{\partial t^2} + h_{h1} \frac{\partial y_h}{\partial t} + k_{h1} y_h + d_{h1} \frac{\partial B}{\partial t} &= e_h Y, \\ m_h \frac{\partial^2 z_h}{\partial t^2} + h_{h3} \frac{\partial z_h}{\partial t} + k_{h3} z_h + d_{h3} \frac{\partial C}{\partial t} &= e_h Z. \end{aligned} \tag{1}$$

Die Definition der Polarisationen:

$$\begin{aligned} \mathfrak{X} &= X + \sum \mathfrak{x}_h = X + 4\pi \sum N_h e_h x_h; \\ \mathfrak{Y} &= Y + \sum \mathfrak{y}_h = Y + 4\pi \sum N_h e_h y_h; \\ \mathfrak{Z} &= Z + \sum \mathfrak{z}_h = Z + 4\pi \sum N_h e_h z_h; \end{aligned} \tag{2a}$$

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{A} &= A + \sum \mathfrak{a}_h = A + 4\pi \sum N_h d_{h1} \frac{\partial x_h}{\partial t}, \\
\mathfrak{B} &= B + \sum \mathfrak{b}_h = B + 4\pi \sum N_h d_{h1} \frac{\partial y_h}{\partial t}, \\
\mathfrak{C} &= C + \sum \mathfrak{c}_h = C + 4\pi \sum N_h d_{h3} \frac{\partial z_h}{\partial t}.
\end{aligned} \tag{2b}
$$

Die Maxwellschen Gleichungen, wenn v die Lichtgeschwindigkeit ist:

$$
\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial z}\right), \quad
\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial A}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial x}\right), \quad
\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial y}\right), \tag{3}
$$

$$
\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right), \quad
\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right), \quad
\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right). \tag{4}
$$

Aus diesen fünf Gleichungstripeln für die sechs Komponententripel eliminieren wir nach Integration die fünf Vektoren außer der elektrischen Feldstärke XYZ. Die Lösungen sind ebene Wellen, deren Normale (N) wir in die XZ-Ebene legen. Ihre Richtungskosinus sind dann:

$$
\begin{aligned}
\alpha &= \cos(NX) = \sin\varphi, \\
\beta &= 0, \\
\gamma &= \cos(NZ) = \cos\varphi.
\end{aligned}
$$

Die Form der Lösungen ist daher:

$$
\mathfrak{B} = V e^{i\nu\left(t - \frac{x\alpha + z\gamma}{\omega}\right)},
$$

wo $\nu = \frac{2\pi}{\tau}$ die Frequenz und ω die Geschwindigkeit der Welle im Medium ist. Daher ist $\frac{v}{\omega} = \mathfrak{n} = n + in\varkappa$, der komplexe Brechungsindex.

So folgt aus (3)

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{X} &= +\mathfrak{n}\gamma B, \\
\mathfrak{Y} &= \mathfrak{n}(\alpha C - \gamma A), \\
\mathfrak{Z} &= -\mathfrak{n}\alpha B,
\end{aligned} \tag{5}
$$

aus (4) und (2b)

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{A} &= A + 4\pi i\nu \sum N_h d_{h1} x_h = -\mathfrak{n}\gamma Y, \\
\mathfrak{B} &= B + 4\pi i\nu \sum N_h d_{h1} y_h = -\mathfrak{n}(\alpha Z - \gamma X), \\
\mathfrak{C} &= C + 4\pi i\nu \sum N_h d_{h3} z_h = +\mathfrak{n}\alpha Y.
\end{aligned} \tag{6}
$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\begin{aligned} D_{h1} &= k_{h1} + i\nu h_{h1} - m_h \nu^2, \\ D_{h3} &= k_{h3} + i\nu h_{h3} - m_h \nu^2, \end{aligned} \tag{7}$$

so folgt aus (1)

$$\begin{aligned} x_h D_{h1} + i\nu d_{h1} A &= e_h X, \\ y_h D_{h1} + i\nu d_{h1} B &= e_h Y, \\ z_h D_{h3} + i\nu d_{h3} C &= e_h Z. \end{aligned} \tag{8}$$

Die aus (6) folgenden Werte ABC setzen wir in (8) ein, wobei wir die in den d_h quadratischen Glieder fortlassen:

$$\begin{aligned} x_h D_{h1} &= e_h X + i\nu \mathfrak{n} d_{h1} \gamma Y, \\ y_h D_{h1} &= e_h Y + i\nu \mathfrak{n} d_{h1} (\alpha Z - \gamma X), \\ z_h D_{h3} &= e_h Z - i\nu \mathfrak{n} d_{h3} \alpha Y. \end{aligned}$$

Wir setzen dies in die Ausdrücke für die elektrischen Polarisationen (2 a) ein und führen die Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned} \mathfrak{n}_{01}^2 &= 1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h1}} \\ \mathfrak{n}_{03}^2 &= 1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h3}}, \end{aligned} \tag{9}$$

welche die Brechungsindizes bei fehlender Aktivität darstellen würden, und:

$$\delta_1 = 4\pi\nu \sum \frac{N_h e_h d_{h1}}{D_{h1}}; \quad \delta_3 = 4\pi\nu \sum \frac{N_h e_h d_{h3}}{D_{h3}}, \tag{10}$$

Die Größen $\mathfrak{n}_{01}$; $\mathfrak{n}_{03}$; δ_1 und δ_3 sind im allgemeinen komplex.

Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \mathfrak{X} &= \mathfrak{n}_{01}^2 X + i\mathfrak{n}\delta_1 \gamma Y, \\ \mathfrak{Y} &= \mathfrak{n}_{01}^2 Y + i\mathfrak{n}\delta_1 (\alpha Z - \gamma X), \\ \mathfrak{Z} &= \mathfrak{n}_{03}^2 Z - i\mathfrak{n}\delta_3 \alpha Y. \end{aligned} \tag{11}$$

Ferner setzen wir die aus (8) folgenden Werte x_h, y_h, z_h in (6) ein und erhalten:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} &= A + iX\delta_1 = -\mathfrak{n}\gamma Y, \\ \mathfrak{B} &= B + iY\delta_1 = -\mathfrak{n}(\alpha Z - \gamma X), \\ \mathfrak{C} &= C + iZ\delta_3 = +\mathfrak{n}\alpha Y. \end{aligned} \tag{12}$$

Aus (5) und (11) eliminieren wir $\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ und dann mit Hilfe von (12) ABC. So erhalten wir:

$$\begin{aligned} X(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2\gamma^2) + Yi\mathfrak{n}\gamma 2\delta_1 + Z\mathfrak{n}^2\alpha\gamma &= 0, \\ -Xi\mathfrak{n}\gamma 2\delta_1 + Y(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2) + Zi\mathfrak{n}\alpha(\delta_1 + \delta_3) &= 0, \\ X\mathfrak{n}^2\alpha\gamma - Yi\mathfrak{n}\alpha(\delta_1 + \delta_3) + Z(\mathfrak{n}_{03}^2 - \mathfrak{n}^2\alpha^2) &= 0. \end{aligned} \tag{13}$$

Eliminiert man hieraus XYZ, so folgt die sehr komplizierte

Gleichung für den komplexen Brechungsindex $\mathfrak{n}$ als Funktion des Winkels φ. Man erhält:

$$(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2)[\mathfrak{n}_{01}^2\mathfrak{n}_{03}^2-\mathfrak{n}^2(\alpha^2\mathfrak{n}_{01}^2+\gamma^2\mathfrak{n}_{03}^2)]=\mathfrak{n}^2\alpha^2(\delta_1+\delta_3)^2(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2\gamma^2)$$
$$+4\mathfrak{n}^2\gamma^2\delta_1^2(\mathfrak{n}_{03}^2-\mathfrak{n}^2\alpha^2)+4\mathfrak{n}^4\alpha^2\gamma^2\delta_1(\delta_1+\delta_3). \qquad (14)$$

Da die Gleichung (14) für eine allgemeine Diskussion zu kompliziert ist, betrachten wir die zwei speziellen Fälle, daß die Wellen sich parallel und senkrecht zur optischen Achse fortpflanzen.

§ 2. Wellennormale parallel zur optischen Achse.

Hier gilt $\alpha=0$; $\gamma=1$.

Dann wird (13):

$$X(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2)+Yi2\mathfrak{n}\delta_1 \qquad =0,$$
$$-X2i\mathfrak{n}\delta_1 \qquad +Y(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2)=0,$$
$$Z=0.$$

Die Schwingungen sind sonach transversal.

Eliminiert man aus den beiden ersten Gleichungen X und Y, so folgt für $\mathfrak{n}$:

$$\mathfrak{n}^2=\mathfrak{n}_{01}^2\mp 2\mathfrak{n}\delta_1. \qquad (15)$$

Zugleich ergibt sich für das Verhältnis der Amplituden, welches die Schwingungsform der Wellen angibt:

$$\frac{Y^2}{X^2}=-1 \text{ oder } Y=\pm iX. \qquad (16)$$

Dies besagt bekanntlich, daß sich in Richtung der Achse zwei zirkulare Schwingungen fortpflanzen. Dabei entspricht das positive Vorzeichen einer links (positiv-)rotierenden Schwingung. In dem mit δ_1 multiplizierten Gliede von (15) kann man meistens $\mathfrak{n}$ mit $\mathfrak{n}_{01}$ vertauschen und erhält dann in Annäherung

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für } X_+=+iY_+ : & \mathfrak{n}_+^2=\mathfrak{n}_{01}^2+2\mathfrak{n}_{01}\delta_1, \\ \text{für } X_-=-iY_- : & \mathfrak{n}_-^2=\mathfrak{n}_{01}^2-2\mathfrak{n}_{01}\delta_1. \end{array}\right\} \qquad (17)$$

Die Differenz $\mathfrak{n}_- - \mathfrak{n}_+$, deren reellem Teil die Drehung der Polarisationsebene proportional ist, liefert also:

$$\chi=\mathfrak{n}_- - \mathfrak{n}_+ = \mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_l = -2\delta_1. \qquad (18)$$

Ein komplexer Wert von χ besagt, daß beide Wellen wegen ihrer verschiedenen Amplituden sich nicht zu linearem Licht zusammensetzen, sondern zu elliptischem, bei welchem die große Achse gegen das Azimut des linearen einfallenden Lichtes gedreht ist.

§ 3. Wellennormale senkrecht zur Achse ($\parallel X$).

Hier ist $\alpha=1$; $\gamma=0$.

Dann liefert (13):

$$X = 0,$$
$$Y(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2) \quad + Zi\mathfrak{n}(\delta_1 + \delta_3) = 0,$$
$$- Yi\mathfrak{n}(\delta_1 + \delta_3) + Z(\mathfrak{n}_{03}^2 - \mathfrak{n}^2) \quad = 0.$$

Die Schwingungen sind wiederum transversal. Daraus erhält man die Gleichung des Brechungsindex:

$$(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2)(\mathfrak{n}_{03}^2 - \mathfrak{n}^2) - \mathfrak{n}^2(\delta_1 + \delta_3)^2 = 0.$$

Wir betrachten $\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2$ als groß neben dem Produkt zweier δ, dann folgen hieraus die beiden Werte:

$$\mathfrak{n}_1^2 = \mathfrak{n}_{01}^2 + \frac{\mathfrak{n}_{01}^2(\delta_1 + \delta_3)^2}{\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2},$$
$$\mathfrak{n}_2^2 = \mathfrak{n}_{03}^2 - \frac{\mathfrak{n}_{03}^2(\delta_1 + \delta_3)^2}{\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2}. \tag{19}$$

Die Abweichung von $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ gegen die Brechungsindizes $\mathfrak{n}_{01}$ und $\mathfrak{n}_{03}$ inaktiver Kristalle, welche die Aktivität verursacht, ist als zweiter Ordnung in $(\delta_1 + \delta_3)$ meistens klein. Ist noch $\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03}$ klein neben $\mathfrak{n}_{01}$ und $\mathfrak{n}_{03}$, so können wir in Annäherung schreiben:

$$\mathfrak{n}_1 = \mathfrak{n}_{01} + \frac{(\delta_1 + \delta_3)^2}{4(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})},$$
$$\mathfrak{n}_2 = \mathfrak{n}_{03} - \frac{(\delta_1 + \delta_3)^2}{4(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})}. \tag{20}$$

Für die Schwingungsformen erhält man in derselben Annäherung, welche für (19) und (20) eingeführt wurde:

$$\frac{Z_1}{Y_1} = \frac{\mathfrak{n}_{01}(\delta_1 + \delta_3)}{i(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2)} = \frac{-i(\delta_1 + \delta_3)}{2(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})},$$
$$\frac{Y_2}{Z_2} = \frac{\mathfrak{n}_{03}(\delta_1 + \delta_3)}{i(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2)} = \frac{-i(\delta_1 + \delta_3)}{2(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})}. \tag{21}$$

In Wellenlängengebieten, in welchen keine Absorption stattfindet, wie bei Quarz im sichtbaren Spektrum, sind $\mathfrak{n}_{01}$, $\mathfrak{n}_{03}$, δ_1 und δ_3 als reell zu betrachten. Dann besagen die Gleichungen (21), daß sich senkrecht zur optischen Achse zwei elliptisch polarisierte Schwingungen fortpflanzen, mit verschiedenem Rotationssinn und gekreuzt liegenden großen Achsen, welche in den Koordinatenachsen liegen, also parallel und senkrecht zum Hauptschnitt. Sind $(\delta_1 + \delta_3)$ und $(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})$ positiv, so gibt die erste Gleichung eine positiv, die zweite eine negativ rotierende Schwingung; ist eine der beiden Größen negativ, so gilt das Umgekehrte. Sind die genannten Größen dagegen komplex, so hat man die Ausdrücke (21) auf die Form zu bringen:

$$\frac{Y}{Z} = i\Delta = i\left\{\Delta' + i\Delta''\right\}.$$

Dann haben wir zwei elliptische Schwingungen, deren große Achsen um den Winkel φ aus den Lagen parallel und senkrecht zum Hauptschnitt gedreht sind. Es ist dann

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{-2\Delta''}{1 - |\Delta|^2} \quad \text{und} \quad \sin\psi = \pm \frac{2\Delta'}{1 - |\Delta|^2},$$

wenn man das Verhältnis der großen zu der kleinen Ellipsenachse mit $\operatorname{tg}\psi$ bezeichnet.

In Kap. 1 sahen wir, daß bei den bisher untersuchten flüssig-kristallinischen Substanzen auffallenderweise niemals irgendwelche Absorption in Richtung senkrecht zur Achse gefunden wurde. Es würde daher von großem Interesse sein, wenn solche Substanzen noch aufgefunden würden, bei welchen die von der Theorie angezeigte Elliptizität beobachtbare Werte annimmt.

Diese Elliptizität gibt nun eine Entscheidung über die Zulässigkeit der ein- oder zweikonstantigen Theorien der Aktivität. Denn bei den ersteren steht an Stelle des Aggregates $\delta_1 + \delta_3$ nur δ. In diesem Falle lauten die Formeln (18) und (21) bei merklicher Durchsichtigkeit:

$$n_- - n_+ = -\delta; \quad \frac{iZ}{Y} = \frac{\delta}{2(n_1 - n_3)}.$$

Diese Formeln erlauben, aus der Drehung parallel zur Achse die Elliptizität des senkrecht zu derselben fortgepflanzten Lichtes zu berechnen. Diese Prüfung ist von W. Voigt für Quarz angestellt worden. Es ist für diese Substanz: $n_- - n_+ = -0{,}000071$; $n_1 - n_3 = 0{,}0091$. Daraus folgt $iZ/Y = 0{,}0039$. Nach den sorgfältigen Beobachtungen von W. Voigt ist jedoch $iZ/Y = 0{,}0017$, was also zugunsten der zweikonstantigen Theorie entscheidet. Nach dieser ergibt sich dann bei Quarz $\delta_1 = 0{,}000035$ und $\delta_3 = 0{,}000004$. Mit dieser Theorie ist jeder Wert der Elliptizität senkrecht zur Achse verträglich. Bei den viel größeren Werten δ_1, welche sich für die flüssig-kristallinischen Substanzen infolge ihrer bis tausendmal größeren Drehung ergeben, müßte die Elliptizität senkrecht zur Achse nach der einkonstantigen Theorie ganz enorme Werte annehmen. So würde z. B. bei Cyanester aus der Drehung $iZ/Y = 0{,}3$ folgen, während die Beobachtung des Verf. [42, 53] Werte von ungefähr 0,01 ergab, welche also ebenfalls nur mit der zweikonstantigen Theorie verträglich sind und zeigen, daß nahezu $\delta_1 = -\delta_3$ ist. Auch die Drehung der großen Ellipsenachse war so klein, daß sie an der Grenze der Beobachtungsgenauigkeit lag. Die bezüglichen Beobachtungen ließen sich mit der S. 12 geschilderten Abbe-

schen Prismenanordnung machen, da das Licht zwischen beiden Grenzen der Totalreflexion nur von dem einen Strahle herrührt, dessen Polarisationszustand in bekannter Weise gemessen werden kann.

§ 4. Wellennormale schräg zur optischen Achse.

Auf eine sehr interessante Möglichkeit hat W. Voigt in der Abhandlung [10] hingewiesen. Wenn nämlich δ_1 das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie $(\delta_1 + \delta_3)$, so müssen sich die Wellenflächen der beiden Wellen zwischen der Richtung parallel zur Achse und senkrecht dazu einmal durchsetzen. Es sei z. B. bei positivem $n_1 - n_3$, also bei einem negativ-doppelbrechenden Kristall und bei positivem δ_1, also bei negativer Drehung parallel zur Achse, die Größe $(\delta_1 + \delta_3)$ negativ, d. h. es habe δ_3 das entgegengesetzte Vorzeichen wie δ_1 und sei dabei dem absoluten Betrage nach größer. Dann gibt die erste der Gleichungen (21) eine negativ, die zweite eine positiv rotierende Welle. Entsprechend hat nach (19) in Richtung senkrecht zur Achse die negative Welle den größeren Brechungsindex $(n_-^{\perp} > n_+^{\perp})$. Da nun parallel zur Achse die Drehung, mithin $n_-^{||} - n_+^{||}$ negativ sein soll, so ist $n_+^{||} > n_-^{||}$. Mithin muß eine Richtung zwischen 0^0 und 90^0 gegen die optische Achse existieren, bei welcher $n_- = n_+$ ist. Da nun bei einem einachsigen Kristall alle Eigenschaften rotationssymmetrisch um die Achse sind, muß ein Kegel solcher Richtungen existieren, den man wegen der dortselbst fehlenden Doppelbrechung einen Achsenkegel nennen kann. Diese Verhältnisse sind nun gerade bei Cyanester realisiert. Während senkrecht zur Achse für alle Farben $n_o > n_e$ also $n_- > n_+$ ist, so kehrt parallel der Achse die Drehung, also $n_- - n_+$, das Vorzeichen im Gelb um, es ist parallel der Achse für Rot $n_- > n_+$, für Blau jedoch $n_+ > n_-$. Für alle Farben, welche auf der violetten Seite des Spektrums liegen, müssen sich die Flächen des Brechungsindex schneiden. (Die Zuordnung $n_o = n_-$ ergibt sich aus den in Kap. 4 geschilderten Beobachtungen.) Fig. 21 stellt schematisch diese Verhältnisse dar für je eine Farbe auf der Seite nach dem Rot und nach dem Violett von dem Absorptionsstreifen zu.

Eine genauere theoretische Untersuchung dieser interessanten Verhältnisse ist in einer ausführlichen Diskussion der Voigtschen Theorie von C. Foersterling [48] gegeben. Um die Fortpflanzung des Lichtes in Richtungen schräg zur optischen Achse zu berechnen, muß man berücksichtigen, daß die elektrische und magnetische Feldstärke nicht transversal schwingen, im Gegensatz zu den Polarisationen. Foersterling

behält daher bei der Elimination die magnetische Polarisation bei und treibt dabei die Annäherung in bezug auf die Aktivitätskonstanten noch etwas weiter, da bei den flüssigen Kristallen diese keineswegs so klein sind, wie es bei den bisher bekannten festen aktiven Kristallen der Fall ist. Von einer ausführlichen Wiedergabe seiner Rechnungen müssen wir hier Abstand nehmen. Sie haben besonders den Zweck, die Verhältnisse an dem singulären Punkte klarzustellen, an welchem sich die beiden Wellenflächen durchsetzen. Es hat sich gezeigt, daß

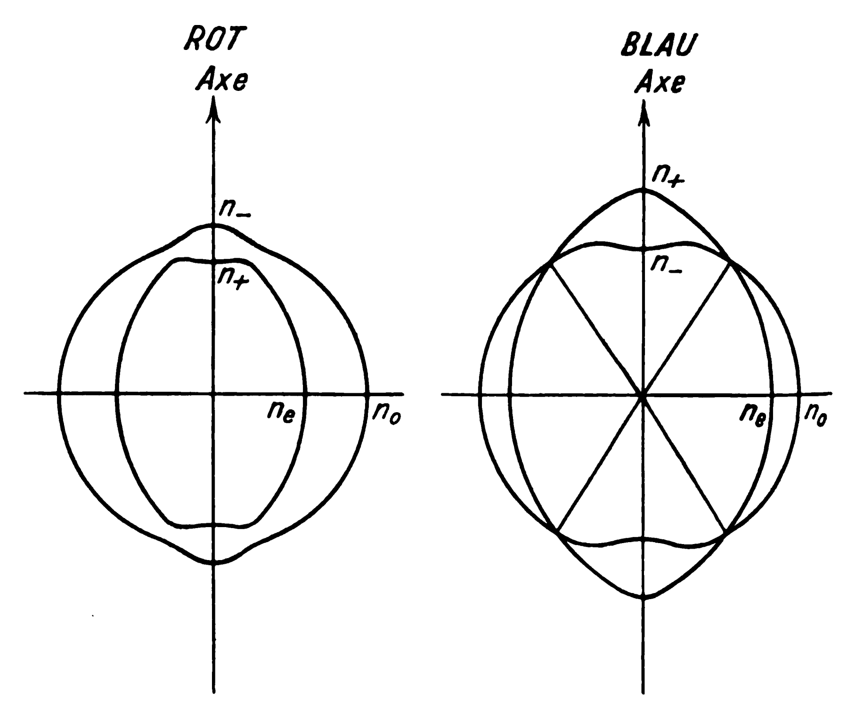


Fig. 21. (Achsenkegel.)

für manche Farben das oben geschilderte Verhalten eintreten kann, daß sich die Flächen des reellen Brechungsindex durchschneiden, daß es aber eine Farbe gibt, für welche die komplexen Brechungsindizes der beiden Wellen einander gleich werden. Dann ist also auch die Absorption beider Wellen in dieser Richtung dieselbe, so daß sich der Kristall in diesem Kegel von Richtungen durchaus verhält wie ein isotroper Körper.

Während bei nichtabsorbierenden aktiven einachsigen Kristallen, wie Quarz, die Schwingungsform der beiden Wellen elliptisch ist, in der

Weise, daß die große Achse der magnetischen Schwingung der ordentlichen Welle im Hauptschnitt, die der außerordentlichen senkrecht zu demselben liegt, sind die Ellipsenachsen, wie wir oben sahen, bei absorbierenden Kristallen aus diesen Richtungen herausgedreht, denn die Verhältnisse der Amplituden können in Richtung senkrecht zur Achse einen komplexen Wert annehmen (Formel 21). Ähnliches gilt auch für die Wellenfortpflanzung schräg zur Achse. Die Winkel, um welche die Ellipsenachsen gedreht sind, sind für beide Wellen in Annäherung entgegengesetzt gleich, die Verhältnisse der großen zur kleinen Achse jeder Ellipse sind einander fast gleich. Die genaue Beziehung, welche die Abhängigkeit dieser Größen vom Winkel gegen die optische Achse darstellt, ist jedoch sehr kompliziert.

In der genannten Abhandlung hat Foersterling gezeigt, daß das Gleichwerden der komplexen Brechungsindizes beider Wellen nur so stattfinden kann, daß die Ellipsen dabei zu Geraden degenerieren, und daß das Azimut derselben das gleiche ist, und zwar 45° gegen den Hauptschnitt.

Es ist auch der Fall möglich, daß die Wellenflächen sich zweimal durchsetzen, so daß ein ringförmiges Gebiet entsteht, in welchem die beiden Wellen ihren Rotationssinn vertauschen, wobei ihre Schwingungsform durch die lineare hindurchgeht.

§ 5. Dispersion parallel der Achse.

Wir betrachten noch die Dispersion der Drehung und der Absorption in Richtung parallel zur Achse. Die Formel (15) lautete, unter Berücksichtigung von (9) und (10):

$$\begin{aligned} n^2_{\pm} &= n_{01}^2 \pm 2 n \delta_1 \\ &= 1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h1}} \pm 8\pi\nu \sqrt{1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h1}}} \cdot \sum \frac{N_h e_h d_{h1}}{D_{h1}}, \end{aligned}$$

wo $D_{h1} = k_{h1} - m_h \nu^2 + i\nu h_{h1}$ ist. Dividieren wir D_{h1} durch m_h, so ist $\nu_{0h1}^2 = k_{h1}/m_h$ die Eigenfrequenz der h^{ten} Elektronenart und $\nu'_{h1} = h_{h1}/m_h$ die Dämpfungskonstante derselben, welche die Dimension einer Frequenz hat. Wir nehmen nun an, daß nur eine aktive Elektronengattung vorhanden sei, während die Eigenschwingungen aller anderen Elektronen weit entfernt liegen mögen. Dann zieht man aus den Summen den Anteil der betrachteten Elektronenart heraus und bezeichnet den übrigbleibenden Teil der Summen mit Σ'. Die Indizes 1

und h in den auf die betrachtete aktive Elektronenart bezüglichen Gliedern wollen wir fortlassen. Dann können wir schreiben:

$$\mathfrak{n}_{\pm}^2 = 1 + 4\pi\left(\frac{Ne^2}{D} + \sum{}' \frac{N_h e_h^2}{D_h}\right) +$$

$$\frac{8\pi Ne\nu d}{D}\sqrt{1 + 4\pi\left(\frac{Ne^2}{D} + \sum{}' \frac{N_h e_h^2}{D_h}\right)}.$$

Die Größe $\sqrt{1 + 4\pi\sum{}' \frac{N_h e_h^2}{D_h}} = n_0$ stellt den Brechungsindex dar, welcher ohne die betrachtete Elektronengattung herrschen würde, und welchen wir als reell betrachten können. In dem mit der voraussichtlich kleinen Größe $\frac{d}{D}$ multiplizierten Gliede wollen wir unter der Wurzel Ne^2/D fortlassen, obwohl diese Annäherung etwas grob ist. Dann folgt:

$$\mathfrak{n}_{\pm}^2 = n_0^2 + \frac{4\pi Ne}{m(\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu')}\left\{e \pm 2\nu n_0 d\right\}.$$

Ferner setzen wir $\mathfrak{n}_{\pm}^2 - n_0^2 = 2n_0(\mathfrak{n}_{\pm} - n_0)$, wodurch sich ergibt:

$$\mathfrak{n}_{\pm} = n_0 + \frac{2\pi Ne\left\{e \pm 2\nu n_0 d\right\}}{m n_0 (\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu')}.$$

Da $\mathfrak{n}_{\pm} = n_{\pm} + i(n\varkappa)_{\pm}$ ist, so erhalten wir durch Trennung des reellen und imaginären Teiles:

$$n_{\pm} = n_0 + \frac{2\pi Ne\left\{e \pm 2\nu n_0 d\right\}(\nu_0^2 - \nu^2)}{m n_0\left\{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2\right\}}, \tag{22}$$

$$n\varkappa_{\pm} = \frac{2\pi Ne\nu\nu'\left\{e \pm 2\nu n_0 d\right\}}{m n_0\left\{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2\right\}}. \tag{23}$$

Für die Dispersion der Drehung ergibt sich danach, wenn ϑ die Drehung in Graden pro 1 mm Schichtdicke, und $c = 3 \cdot 10^{11}$ mm/sec die Lichtgeschwindigkeit ist:

$$\vartheta = \frac{90\nu(n_- - n_+)}{\pi c} = \frac{-360 Ned\nu^2(\nu_0^2 - \nu^2)}{c m\left\{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2\right\}}. \tag{24}$$

Diese Formeln gestatten eine Prüfung an den vorliegenden Beobachtungen. Besonders einfach gestaltet sich diese, wenn man den Quotienten aus der Differenz der beiden Absorptionsindizes (dem Pleochroismus) und der Drehung bildet:

$$\frac{n\varkappa_- - n\varkappa_+}{n_- - n_+} = \frac{\nu\nu'}{\nu_0^2 - \nu^2}. \tag{25}$$

Formel (24) und (25) hat auch Natanson [8, 18] aus Drudes zweiter Theorie gefolgert. (24) findet er in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen von Cotton [2] an Lösungen von Chrom-Kalium-Tartrat. Aus (25) und (24) lassen sich in einfacher Weise die Konstanten ν', ν_0. und $Ne\,d/m$ berechnen, wobei man noch meist in (24) im Nenner $\nu^2\nu'^2$ vernachlässigen kann. Aus (24) sieht man, daß beim Fortschreiten in der Skala der Frequenzen die Drehung im Absorptionsstreifen $\nu = \nu_0$ ihr Vorzeichen umkehrt und dem Betrage nach dort sehr stark anwächst. Ihr Unendlichwerden wird jedoch durch die Dämpfung verhindert, die Drehung geht von großen positiven zu negativen Werten dadurch über, daß sie bei $\nu = \nu_0$ gleich Null wird, was sich jedoch wegen der dort herrschenden Absorption der Beobachtung entziehen kann. Die Drehung hat auf jeder Seite vom Absorptionsstreifen einen Extremwert, wobei derjenige auf der Seite der größeren Frequenzen der größere ist. Dies entspricht den auf S. 30 und 34 wiedergegebenen Beobachtungen an flüssig-kristallinischen Substanzen und den Beobachtungen von Tschugaeff [43, 44, 54] bei welchen die Dispersionskurve der Drehung im Absorptionsstreifen wegen seiner geringeren Stärke nicht unterbrochen ist.

Die flüssigen Kristalle sind zwar wegen ihrer ungeheuren Aktivität besonders geeignet zur Prüfung der Formeln, jedoch sind wegen der experimentellen Schwierigkeiten die bisherigen Messungen nicht genau genug, um eine Prüfung der Theorie zu gestatten. Es sind nur bei Cyanester [42, 53] sowohl Drehung wie Absorption gemessen worden. Die Absorptionskurve für die Temperatur 75^0 (Fig. 19) wird durch (23) ausgezeichnet dargestellt. Etwas weniger gut läßt sich die Drehung für 75^0 (Fig. 16) durch (24) wiedergeben. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß einerseits unsere Annäherungen etwas grob sind und daß andererseits vermutlich im Ultraviolett liegende Absorptionen, welche wegen des Faktors n im zweiten Gliede von (15) die Drehung beeinflussen, nicht berücksichtigt wurden. So stimmen die Konstanten, welche man für die beiden Gleichungen aus den Beobachtungen erhält, nicht völlig überein. Es ergibt sich aus (23):

$$-4\pi Ne\,d/m = 0{,}0084 \cdot 10^{15}$$
$$\nu_0 = 3{,}307 \cdot 10^{15} \text{ oder } \lambda_0 = 570\ \mu\mu$$
$$\nu' = 0{,}35 \cdot 10^{15}$$

und aus (24):

$$-4\pi Ne\,d/m = 0{,}0264 \cdot 10^{15}$$
$$\nu_0 = 3{,}50 \cdot 10^{15} \text{ oder } \lambda_0 = 540\ \mu\mu$$
$$\nu' = 0{,}234 \cdot 10^{15}.$$

Der Maximalwert der Drehung berechnet sich daraus zu $\vartheta = -41000^0$ für $\nu = 3{,}63 \cdot 10^{15}$. Es zeigt sich für ν' ein sehr hoher Wert, der ungefähr das Dreitausendfache des Wertes für die D-Linien des *Na*-Dampfes beträgt und seine Wirkung darin äußert, daß die Absorptionskurve sich über das ganze sichtbare Spektrum erstreckt.

Was den Pleochroismus der Absorption betrifft, so sieht man aus (23), daß theoretisch beide Wellen angenähert zugleich an der Stelle $\nu = \nu_0$ ein Maximum der Absorption haben, welches jedoch sehr verschieden hoch sein kann. Daß beide Absorptionsstreifen die gleiche Lage haben, unterscheidet die natürliche von der magnetischen Aktivität, denn dort tritt das mit dem $\pm$ Vorzeichen versehene Zusatzglied additiv neben $\nu_0^2 - \nu^2$ im Nenner auf, weshalb die Minima des Nenners dort für beide Wellen bei verschiedenen ν liegen.

Ist d/m negativ, so ist $n\varkappa_- > n\varkappa_+$, was bei Cyanester zutrifft. Dort ist sogar $n\varkappa_+$ fast gleich Null. Dies würde in Annäherung besagen, daß $e = -2\nu_0 n_0 d$. Hieraus ergibt sich das Vorzeichen von e auffälligerweise positiv. Analoges hat Wood[1]) bei der magnetischen Drehung des Natriumdampfes beobachtet. Man darf daraus nach Voigt[2]) jedoch noch nicht schließen, daß positive Elektronen die Träger der Eigenschwingungen sind.

§ 6. Quadrantenfärbung.

Bei der Beobachtung von ebenen Schichten aktiver absorbierender flüssiger Kristalle im konvergenten Licht und, was bis zu einem gewissen Grade analog ist, von kugeligen Tropfen oder linsenförmigen Schichten im parallelen Licht, hat zuerst O. Lehmann [4, 6], dann Vorländer [46] und andere die sogenannte Quadratanfärbung gefunden. Vorländer und Huth haben in [62] schöne farbige Photographien der Erscheinung im konvergenten Licht gegeben. W. Voigt [55, 73, 74] hat diesen Beobachtungen mehrere Abhandlungen gewidmet, von deren Resultaten wir einiges wiedergeben.

Man sieht erstens bei Anwendung gekreuzter Polarisatoren die kugeligen Tropfen von z. B. p-Azoxyphenetol mit einem Achsenkreuz, wobei die Quadranten zwischen den Kreuzarmen abwechselnd weiß und gelblich gefärbt sind, d. h. im blauen Licht abwechselnd hell und dunkel sind. Entfernt man einen der Nikols, so bleibt die Erscheinung unverändert. Zweitens beobachtet man, daß die Quadranten ihre Fär-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **15**, 270, 1908.
2) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 157, 1908.

bung vertauschen, wenn man statt des Polarisators den Analysator anwendet, dessen Orientierung aber dieselbe ist wie die des Polarisators war.

Drittens, sieht man bei dem linsenförmigen Präparat, welches die Ringe gleicher Drehung zeigt, bei manchen Substanzen, wenn nur ein Nikol verwendet wird, jedoch Analysator oder Polarisator in gleicher Orientierung, gelbe Büschel, welche nahe dem Zentrum, also bei kleinen Schichtdicken, die Schwingungsrichtung des Nikols zu Symmetrielinien haben. Bei größeren Dicken ist diese Symmetrie nicht vorhanden, es ändert sich die Erscheinung, wenn man statt des Polarisators den Analysator verwendet.

Diese eigentümlichen und verwickelten Beobachtungen veranlaßten O. Lehmann zu der Annahme, daß die betreffenden Schichten oder Tropfen eine komplizierte Struktur besäßen. W. Voigt hat aber durch seine rechnerische Behandlung des Problems gezeigt, daß eine solche ad hoc gemachte Annahme unnötig ist, und daß alle Erscheinungen aus der Theorie der aktiven absorbierenden Kristalle sich erklären lassen.

Wir müssen uns an dieser Stelle darauf beschränken, die Endformeln seiner Ausführungen anzugeben.

Die Erscheinungen an einer planparallelen Schicht im konvergenten Licht oder an einer linsenförmigen oder kugeligen Schicht im parallelen Licht werden erhalten, indem sie für die Rechnung durch eine Kugelschale ersetzt werden, in deren Zentrum die Lichtquelle sitzt. Es sei die einfallende Schwingung mit P bezeichnet, ferner bedeuten φ und ψ die Winkel, die der betrachtete Meridian durch die Richtung der optischen Achse mit den ebenso gelegten Schwingungsrichtungen des Polarisators und Analysators einschließt. Dann gilt für die resultierende Intensität J als Funktion des Winkels φ folgender aus einer allgemeinen Formel durch Spezialisierung gewonnene Ausdruck:

$$J = \frac{P^2}{1 + \Delta^2{}_2} (F^2 + G^2)(1 + \Delta_2 \sin 2\varphi)^2.$$

Hier sind F und G die Schwächungsfaktoren der beiden Wellen, Δ und Δ_2 haben die auf S. 44 erläuterte Bedeutung, also ist Δ_2 für die aktive Absorption charakteristisch.

Das Glied $\Delta_2 \sin 2\varphi$ ist im ersten und dritten Quadranten positiv, im zweiten und vierten negativ, womit die Quadrantenfärbung zwischen gekreuzten Nikols gegeben ist.

Der zweite Fall, daß nur ein Nikol vorhanden ist, wird aus der allgemeinen Formel durch Mittelbildung über φ bzw. ψ gewonnen.

Es ist, wenn J_p und J_a die Intensität bei alleiniger Verwendung des Polarisators bzw. Analysators bedeuten:

$$J_a^p = P^2 \cdot \frac{1 + |\Delta|^2}{|1 + \Delta^2|^2} (F^2 + G^2)(1 + \Delta_2 \sin 2 \frac{\varphi}{\psi}).$$

Sind die Nikols gekreuzt, also $\psi = 90 - \varphi$, so sind beide Formeln identisch, es ist also gleichgültig, welcher Nikol fortgenommen wird. Werden sie aber in paralleler Orientierung benutzt, so ist $\varphi = -\psi$, dann vertauschen die Quadranten ihre Färbung, wenn statt des Polarisators der Analysator angewendet wird.

Drittens ist für sehr dünne Schichten, also z. B. für die Mitte des linsenförmigen Präparates, die allgemeine Formel in entgegengesetzter Weise wie bisher zu vereinfachen. Während in obigen Formeln die Glieder, welche den Gangunterschied Γ der beiden Wellen enthielten, wegen der Dicke der Schicht und der Inhomogenität des benutzten Lichtes vernachlässigt sind, so ist jetzt $\cos \Gamma = 1$ zu setzen. Dann folgt:

$$J_a^p = \frac{P^2}{|1 + \Delta^2|^2} \left\{ F^2 + G^2 + 2 F G \Delta_2 \cos 2 \frac{\varphi}{\psi} \sin \Gamma \right\}.$$

Bei paralleler Orientierung der Nikols sind beide Ausdrücke identisch, die Erscheinung bleibt also dieselbe, wenn statt des Polarisators der Analysator verwendet wird. Ferner liegen $\cos 2\varphi$ und $\cos 2\psi$ symmetrisch zu der Schwingungsrichtung des betreffenden Nikols, womit die Beobachtungen im Zentrum der linsenförmigen Schicht, welche mit denen bei den Randpartien in so auffälligem Gegensatz zu stehen scheinen, ebenfalls erklärt sind.

Kap. 4. Beobachtungen über den Polarisationszustand schräg zur Achse fortschreitender Wellen.

Über die eigenartigen, in Kap. 3 § 3 aus der Theorie hergeleiteten Polarisationsverhältnisse in den Richtungen schräg zur optischen Achse liegen einige Beobachtungen vor, welche wir noch besprechen wollen. Bei absorbierenden Kristallen können, wie wir sahen, in der Richtung senkrecht zur Achse die Ellipsenachsen, aus dem Hauptschnitt herausgedreht sein (Formeln 21). Dasselbe gilt auch für die Richtungen schräg zur Achse. Die bezüglichen Formeln sind von C. Foersterling in der genannten Abhandlung aufgestellt, wegen ihrer großen Kompliziertheit ist jedoch ein quantitativer Vergleich mit den Beobachtungen noch nicht ausgeführt. Wir beschränken uns daher an dieser Stelle darauf, die vorliegenden Beobachtungen wiederzugeben. Leider sind

solche bisher nur an Cyanester [41, 53] ausgeführt, wo die Verhältnisse wegen der ungeheueren Aktivität dieses Stoffes allerdings besonders interessant liegen. Man kann dabei die für nicht absorbierende Kristalle übliche Beobachtungsmethode nicht verwenden. Diese besteht darin, daß man linear polarisiertes Licht eine planparallele Platte des Kristalls unter verschiedenen Einfallswinkeln durchsetzen läßt, und dann die Elliptizität des austretenden Lichtes mißt. Während man bei Quarz daraus die Schwingungsform der einzelnen Wellen berechnen kann[1]), ist dies bei Cyanester wegen der unbekannten Lage der Ellipsenachsen und der unbekannten Absorption nicht mehr der Fall. Es wurde deshalb auf einen Vorschlag von Foersterling hin die entsprechend erweiterte „Methode der uniradialen Azimute" angewendet. Wenn man auf eine Kristallplatte einen Lichtstrahl solcher Polarisation einfallen läßt, wie sich die eine der beiden Wellen im Inneren des Kristalls in der vorgegebenen Richtung fortpflanzen würde, so kommt die andere Welle nicht zustande, und der Strahl geht durch die Platte unverändert hindurch. Dies ist für linear polarisierte Schwingungen als „uniradiales Azimut" bekannt, läßt sich aber auf elliptische übertragen. Das einfallende elliptische Licht erzeugt man durch einen „elliptischen Polarisator" bestehend aus einem Nikol und einem $^1/_4\,\lambda$-Glimmerblatt. Mit diesem ist nun ein gleichartiger Analysator so gekoppelt, daß ohne den Kristall Auslöschung stattfindet. Diese wird nach Einfügung des Kristalls nur dann nicht aufgehellt, wenn die Schwingungsform einer der beiden Wellen des Kristalls mit der an dem elliptischen Polarisator eingestellten übereinstimmt. Die so einander zugeordneten Stellungen von Kristallplatte und Polarisatoren wurden aufgesucht. Mit einer einfachen photometrischen Vorrichtung wurde zugleich die Absorption der einzelnen Wellen gemessen. Die Geschwindigkeiten derselben, also die reellen Brechungsindizes, lassen sich aber auf diese Weise nicht erhalten.

In der Figurentafel 22 geben wir einen Teil der so erhaltenen Resultate wieder. Die untersuchte Platte bestand aus einer 9,4 μ dicken Schicht von Cyanester, welche zwischen zwei gute planparallele Glasplatten gefaßt und gegen die Richtung des einfallenden Lichtstrahles drehbar aufgehängt war. Die Temperatur betrug 75 ° C. Es bedeutet in den Figuren:

ψ den Winkel, welcher das Achsenverhältnis der Schwingungsellipse angibt, wenn gesetzt wird: $\frac{\text{kleine Ellipsenachse}}{\text{große Ellipsenachse}} = \operatorname{tg}\psi$.

1) Vgl. F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik, S. 347.

$\varphi_{\pm}$ den Winkel der großen Ellipsenachse gegen den Hauptschnitt (Einfallsebene) für die positiv bzw. negativ rotierende Welle.

α den inneren Einfallswinkel gegen die optische Achse (Plattennormale).

$n\varkappa_{\pm}$ den Absorptionsindex der negativ bzw. positiv rotierenden Welle.

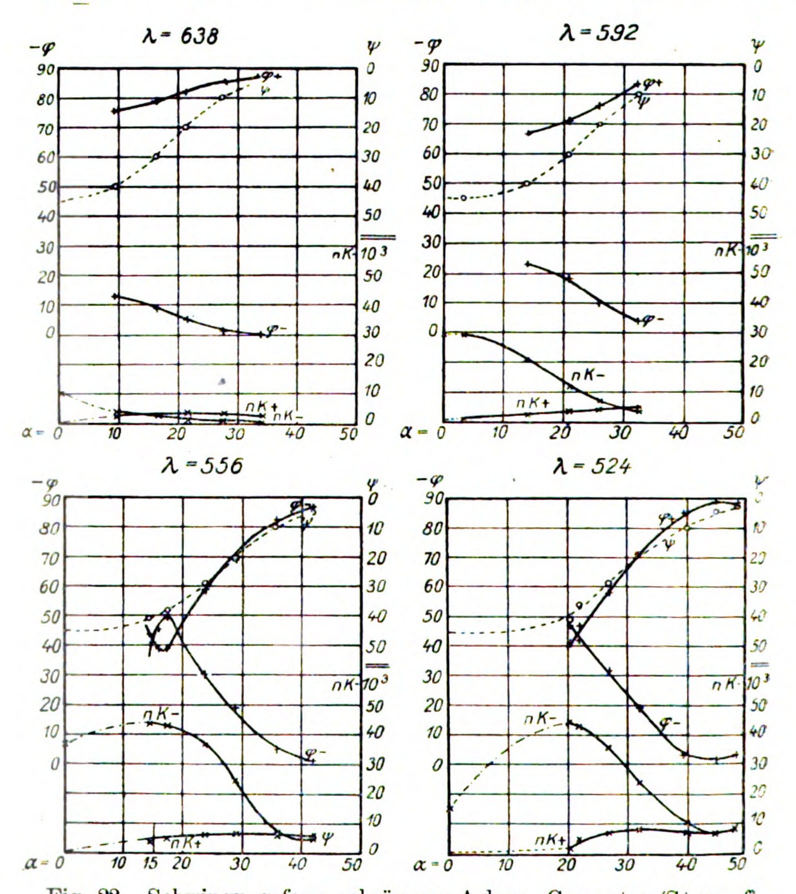


Fig. 22. Schwingungsform schräg zur Achse. Cyanester (Stumpf).

Die Figuren zeigen folgendes:

1. Während bei Quarz die Elliptizität ψ von dem Werte 45^0 bei $\alpha = 0^0$ rasch heruntersinkt und bei etwa $\alpha = 20^0$ sich dem Wert Null nähert, äußert sich die stärkere Aktivität des Cyanesters darin, daß dieser Abfall viel langsamer erfolgt. (Gestrichelte Kurven.)

2. Die Absorption der beiden Wellen ist sehr verschieden. Es

findet nicht nur parallel, sondern auch schräg zur Achse Pleochroismus statt. Für $\alpha = 0^0$ sind in die Figuren die Werte $n\varkappa$ von S. 32 nochmals eingetragen. Man erkennt, daß sehr merkwürdigerweise die maximale Absorption keineswegs bei $\alpha = 0^0$ liegt, sondern daß beide Wellen ein Maximum bei schrägen Einfallswinkeln haben können. Dies hat für die „Schillerfarben" die erwähnte Bedeutung, daß sie für manche Farben erst bei Schrägstellung der Elementarkristalle durch Verschiebung der Gläser zur Geltung kommen. Für $\alpha = 90^0$ müssen sich beide Absorptionsindizes dem Wert Null nähern, da in der Richtung senkrecht zur Achse keine Absorption bemerkt wurde. Daher hat auch $n\varkappa_+$ ein Maximum.

3. Am interessantesten ist das Verhalten der Lage φ der großen Ellipsenachse. Auf der roten Seite vom Absorptionsstreifen ($\lambda = 570$) sehen wir nur, daß die großen Achsen zunächst mehr, bei größeren α weniger aus dem Hauptschnitt ($\varphi = 0^0$) und aus der Richtung senkrecht zu ihm ($\varphi = 90^0$) herausgedreht sind, und zwar aufeinander zu. Auf der anderen Seite des Spektrums hingegen sind die Abweichungen viel größer, beide Ellipsenachsen nähern sich mit abnehmendem α, werden parallel ($\varphi_+ = \varphi_-$) und gehen schließlich durcheinander hindurch. Dieses Gleichwerden findet bemerkenswerterweise stets bei dem Werte $\varphi^+ = 45^0$ statt. In dem dritten Bilde haben wir sogar den Fall realisiert, daß die Kurven der φ sich zweimal schneiden, wovon auf S. 47 die Rede war. Das Gleichwerden der beiden großen Ellipsenachsen findet ungefähr bei demselben Einfallswinkel α statt, bei welchem $n\varkappa_-$ sein Maximum erreicht. Daraus, daß φ_- sich für große α dem Werte Null nähert, kann man schließen, daß die negativ-rotierende Welle die ordentliche ist, wovon wir S. 45 Gebrauch machten.

Da sich mit der verwendeten Methode die reellen Brechungsindizes der beiden Wellen nicht bestimmen ließen, läßt sich leider aus den Beobachtungen nicht entnehmen, bei welchem α das Gleichwerden der Brechungsindizes stattfindet, doch liegt es nahe anzunehmen, daß es bei demselben Einfallswinkel erfolgt, bei dem die beiden φ gleich werden. Jener singuläre Punkt, bei welchem außerdem auch die Absorptionen gleich werden und die Elliptizität nach der Theorie Null werden müßte, ist bei den Beobachtungen an Cyanester nicht erreicht worden, vermutlich liegt er noch mehr nach dem Violett.

Kap. 5. Die Theorie von M. Born und ihre experimentelle Prüfung.

Die sehr auffällige Abhängigkeit der optischen Eigenschaften flüssigkristallinischer Substanzen von der Temperatur, deren Messung wir in

den vorigen Kapiteln wiedergegeben haben, ist von der für feste Körper aufgestellten Theorie von Voigt und anderen optischen Theorien nicht umfaßt worden. Um so erfreulicher ist es daher, daß M. Born [71] in einer Durchführung einer molekulartheoretischen Auffassung mit großem Erfolg eine Erklärung der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten der anisotropen Flüssigkeiten gegeben hat, welche einige Beobachtungen sehr gut darstellt, und von welcher noch manche Aufschlüsse über das Verhalten der flüssigen Kristalle zu erwarten ist.

Während meistens die Auffassung vertreten wird, daß die Wärmebewegung die Parallelstellung der Elementarkristalle nicht merklich beeinflußt, führt Born die Temperaturkoeffizienten gerade auf diesen Einfluß zurück. Es wird für die Lage der Elementarkristalle ein Verteilungsgesetz eingeführt. Dies gewinnt Born aus der Vorstellung, daß die Moleküle (oder Elementarkristalle) wegen ihrer langgestreckten Gestalt und der oft aus der chemischen Strukturformel anzunehmenden Unsymmetrie ihres Baues als Dipole aufzufassen sein. Die Kraft K, welche ein solcher Dipol mit dem Moment p von den übrigen erfährt, ist als bekannt anzusehen und es wird

$$K = E + P/3$$

gesetzt, wenn E das äußere elektrische Feld und P das Moment der Volumeneinheit ist. Bezeichnet ϑ den Winkel der Dipolachse und der Kraft K, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül in dem Winkelraum zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt:

$$dw = C e^{\frac{pK\cos\vartheta}{kT}} \sin\vartheta \, d\vartheta,$$

wo C, k bekannte Bedeutungen haben und T die absolute Temperatur bezeichnet.

Durch Betrachtungen, welche sich an die ähnliche Theorie von Langevin und Weiß über den Para- und Ferromagnetismus anschließen, wird P berechnet. Ist $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit und wird zur Abkürzung gesetzt:

$$a = \frac{pK}{kT},$$

so folgt:

$$P = p\,\mathfrak{N}\left(\mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a}\right).$$

Wirkt kein äußeres Feld, ist also $K = P/3$, so ist:

$$a = \frac{pP}{3kT}.$$

Hieraus folgt P, wenn man a aus der Gleichung

bestimmt hat, wo

$$\frac{aT}{3\Theta} = \mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a}$$

$$\Theta = \frac{\mathfrak{N} p^2}{9k}$$

gesetzt ist. Θ hat nach der vorigen Gleichung die Bedeutung einer charakteristischen Temperatur, oberhalb deren eine spontane Gleichrichtung der Moleküle unmöglich ist. Dieses Θ ist aber nicht ganz identisch mit der beobachtbaren Umwandlungstemperatur der isotropen in die erste flüssig-kristallinische Phase. Denn während nach dieser Theorie alle Eigenschaften dieser Stoffe stetig verlaufen müßten, beobachtet man am Umwandlungspunkt eine bedeutende Unstetigkeit im Verlauf der physikalischen Eigenschaften. Diese verlangt eine Unstetigkeit auch des Verteilungsgesetzes. Obwohl infolgedessen der Wert Θ nicht genau mit dem Umwandlungspunkt übereinstimmt, ist es doch in Annäherung erlaubt, aus Θ das Dipolmoment p zu berechnen. Hierfür gilt die Formel:

$$p = 1{,}25 \cdot 10^{-20} \cdot \sqrt{\frac{\mu \Theta}{\varrho}}, \qquad (1)$$

wo μ das Molekulargewicht und ϱ die Dichte des Stoffes ist.

Die Wärmebewegung wirkt also der Parallelordnung der Moleküle entgegen, und daraus folgt die Temperaturabhängigkeit sämtlicher physikalischer Eigenschaften. Für nicht-kristallinische Flüssigkeiten hat Debye die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten berechnet. Ähnlich erhält Born die Abhängigkeit sämtlicher Parameter der flüssig-kristallinischen Substanzen, insbesondere der optischen Parameter. Die Drehung und pleochroitische Absorption parallel der Achse wird berechnet und die Gleichungen der Schwingungsform und das Gesetz des Brechungsindex in Richtungen schräg zur Achse werden aufgestellt. Sie stimmen mit den phänomenologischen Ergebnissen Voigts für durchsichtige Kristalle überein[1]).

Zum Vergleich mit vorliegenden Beobachtungen eignen sich zunächst einige sehr einfache Gesetze, welche Borns Theorie geliefert hat.

Bezeichnen wir mit r die Molekularrefraktion, mit dem Index i, o, e

---

1) Nach Mitteilung von Prof. M. Born sind in der vorläufigen Veröffentlichung Borns einige optische Formeln infolge der Komplikation der molekulartheoretischen Betrachtung nicht ganz richtig herausgekommen; sie werden in einer in der Ann. d. Phys. erscheinenden Arbeit richtig gestellt werden.

die auf die isotrope und die ordentliche und außerordentliche Welle der anisotropen Phase bezüglichen Größen, so ist:

$$r = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Dann gilt:

$$2 r_0 + r_e = 3 r_i \tag{II}$$

$$r_0 - r_i = A (1 - T/\Theta) \tag{III}$$

$$r_e - r_i = -2 A (1 - T/\Theta). \tag{IV}$$

A ist eine Funktion der Frequenz allein, die man als molekulare Doppelbrechung bezeichnen kann. Die Molekularrefraktion der isotropen Phase ist danach der Mittelwert aus den beiden Molekularrefraktionen der kristallinischen Phasen, da man den Wert des ordentlichen Strahles mit dem doppelten Gewicht einzuführen hat. Ferner ist $r_e - r_i$ doppelt so groß als $r_0 - r_i$. Dieses letztere Resultat, das übrigens von dem Verteilungsgesetz der Molekelachsen ganz unabhängig ist, findet sich durch den Anblick der Kurven von Kap. 1, welche allerdings nur die Brechungsindizes geben, in der Nähe des Umwandlungspunktes ersichtlich angedeutet. Dasselbe Verhältnis besteht auch für den Temperaturkoeffizienten. Vor allem hat dieser für beide Strahlen verschiedenes Vorzeichen, ein Verhalten, das außer dem sehr hohen Betrage dieses Koeffizienten die flüssigen Kristalle von den festen durchaus unterscheidet. Hierin liegt zweifellos eine der auffälligsten Bestätigungen der Bornschen Theorie. Wir geben in Tab. III einige Werte[1]) der Temperaturkoeffizienten für $\lambda = 589$ an:

Tabelle III.

	$\frac{d n_0}{dt}$	$\frac{d n_e}{dt}$
Kalkspat	$+0{,}69 \cdot 10^{-6}$	$+10{,}6 \cdot 10^{-6}$
Quarz	$-6{,}2 \cdot 10^{-6}$	$-7{,}2 \cdot 10^{-6}$
Cyanester	$-1220 \cdot 10^{-6}$	$+830 \cdot 10^{-6}$

Eine genauere Vergleichung der Theorie mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial ist in der Weise angestellt worden [72], daß $\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$ als lineare Funktion der Temperatur angesehen wird, deren Konstanten mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden, und die in

1) Z. T. nach F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik. Leipzig 1906, S. 452.

den Temperaturbereich der anisotropen Phase fortgesetzt wird. Dann bildet man die Größe:

$$\frac{\varrho}{\varrho_i} = \frac{2\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} - \frac{n_e^2-1}{n_e^2+2}}{3\,\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}}. \tag{V}$$

Diese Größe muß nach der Theorie konstant sein und stellt das Verhältnis der Dichten ϱ des anisotropen zu der Dichte ϱ_i des isotropen Zustandes am Umwandlungspunkt dar. Obwohl der Dichtesprung sehr klein ist, hat sich bei den meisten Stoffen derselbe aus den optischen Beobachtungen berechnen lassen. Bei Cyanester z. B. ist $\varrho/\varrho_i = 1{,}006$. Ob dies der Wirklichkeit entspricht, muß eine spätere Messung der Dichten ergeben.

Wir schreiben Formel (III) in der Form:

$$\frac{\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}} - \frac{\varrho}{\varrho_i} = \frac{A\,\varrho}{r_i\,\varrho_i}\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right). \tag{VI}$$

Daraus geht hervor, daß der Ausdruck der linken Seite eine lineare Funktion der Temperatur sein muß. Aus ihr wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate die Konstanten A und Θ berechnet.

Wir stellen in Tab. IV die Resultate der Rechnung für die Stoffe zusammen, bei welchen gute Beobachtungen vorliegen.

Tabelle IV.

Stoff	Linearität von Gl. VI	Θ ber.	Umwandlungspunkt	$p \cdot 10^{18}$	ϱ/ϱ_i
Cyanester	gut erfüllt	416	369	5,96	1,006
Äthoxy-benzalamino-α-Methyl-Zimtsäure-äthylester	kleine Krümmung	410	397	4,6	—
n-buttersaures Na. . . .	anomal	—	—	—	—
Cholesterylphenyl-karbonat	Krümmung	400	375	5,6	1,001
Nitrobenzolsaures Cholesteryl	gut erfüllt	533	414	6,7	1,001

Bei einigen der Stoffe ist die durch die Gl. (VI) verlangte Linearität gut erfüllt, bei einigen jedoch nicht. Hier zeigen die Kurven eine merkliche Krümmung, erreichen jedoch, wenn man sie extrapoliert bei den angeschriebenen Werten Θ die Temperaturachse. Diese Krümmung deutet auf ein in der Theorie der Dipole nicht vorgesehenes Verhalten hin;

dieses könnte auf ein anderes (etwa nicht polares) Verteilungsgesetz der Molekülachsen zurückzuführen sein, oder man könnte dabei an eine anomale Dichteänderung durch Agglomeration der Moleküle oder eine ähnliche Veränderung der Elementarkristalle denken. Aufschluß darüber können erst spätere Messungen der Dichte als Funktion der Temperatur geben. Ein völlig abweichendes Verhalten zeigt n-buttersaures Natrium; hier liegen beide Brechungsindizes der anisotropen Phase oberhalb des der isotropen, und beide haben negative Temperaturkoeffizienten. Der Dichteverlauf, welcher bei dieser Substanz von Oberländer gemessen wurde, ist jedoch gleichfalls ein völlig anomaler (s. S. 20). Die Dichte zeigt bei der Temperatur 280° ein starkes Minimum. Es ist klar, daß ohne Berücksichtigung dieser Eigentümlichkeiten dieser Körper aus dem Bereich der Theorie fallen muß. Die Werte $\Theta_{\text{Der.}}$ sind ersichtlich höher als die beobachteten Umwandlungstemperaturen. Bis auf den letzten Stoff ist die Differenz jedoch nicht größer als 10 Proz. Eine Erklärung dieser Unstetigkeit ist eine dringende Forderung an die Theorie.

Interessante Aufschlüsse werden weitere, von der Theorie angeregte Beobachtungen geben. Aus den Konstanten A von Formel (VI) läßt sich z. B. die Größe des elektrischen Kerr-Effekts der isotropen Phase voraus berechnen. Die elektrische Doppelbrechung ist hier nicht dem Quadrate der Feldstärke proportional, wie in Langevins Theorie, sondern der $^2/_3$ Potenz. Für Cyanester z. B. würde die elektrische Doppelbrechung, wenn E die Feldstärke in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ ist, etwa den Wert haben

$$n_0 - n_e = 9{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot E^{2/3}.$$

Wir dürfen zusammenfassend sagen, daß die Erklärung der merkwürdigen Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes, insbesondere des verschiedenen Vorzeichens des Koeffizienten der beiden Strahlen, uns einen vertieften Einblick in das Verhalten der flüssig-kristallinischen Stoffe gibt, und daß die zugrundeliegenden Vorstellungen sicherlich der Wirklichkeit nahekommen, wenn auch die Eigenschaften dieser Substanzen teilweise noch komplizierter sind. Man wird, um das Auftreten mehrerer anisotroper Phasen zu deuten, in vielen Fällen die Agglomeration oder eine Umwandlung der Moleküle heranziehen müssen, welche vielleicht öfters nur in einer Änderung der geometrischen Form derselben bestehen dürfte.

Die Annahme einer Agglomeration wird auch für den Übergang der isotropen in die erste kristallinisch-flüssige Phase nahegelegt durch

das trübe Aussehen derselben, solange sie ungeordnet ist. Die isotrope Phase ist völlig klar, so daß man bei der Umwandlung den Eindruck hat, daß plötzlich die Elementarkristalle ausfallen. Das hindert aber wohl nicht, daß trotzdem die Bornsche Mittelwertbildung richtige Werte für die Brechungsindizes ergibt. Auf eine Umwandlung der Moleküle selbst dagegen deutet nach Borns Theorie der Umstand, daß bei aktiven Substanzen die isotrope Phase inaktiv sein kann. Dies läßt sich, wenn man nicht auf eine einkonstantige Theorie geführt werden will, nicht vereinigen mit der Annahme, daß in beiden Phasen die Moleküle die gleichen sind. Auch Vorländers Versuche (S. 11), durch „Impfung" aktive Phasen aus inaktiven zu erzeugen, legen den Gedanken an eine Formänderung der Moleküle nahe.

Ferner spielt bei der Parallelordnung der Elementarkristalle zweifellos die Wirkung der Glasplatten eine Rolle. Beobachtet man das erwähnte linsenförmige Präparat, welches auf den Radien variierende Dicke hat, so findet man bei einer Schichtdicke von etwa 60 $\mu\mu$ bei Cyanester eine Unstetigkeit. Bei den kleineren Dicken ist das Präparat verhältnismäßig klar, bei den größeren jedoch tritt plötzlich starke Trübung auf. Dies deutet darauf hin, daß die Richtkraft der Gläser sich über die größeren Entfernungen nicht erstreckt. Es ist vielleicht nötig, diese Kraft zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes noch mit in Rechnung zu setzen.

Kap. 6. Die Einwirkung des Magnetfeldes auf flüssig-kristallinische Substanzen.

Die erste Beobachtung über die Wirkung eines Magnetfeldes auf die flüssigen Kristalle wurde von O. Lehmann [4, S. 75] gemacht. Er fand, daß die in einer indifferenten Flüssigkeit suspendierten kristallinischen Tropfen sich mit ihrer ausgezeichneten Achse parallel den Kraftlinien einstellen.

Dann hat Vieth [33, 45] die orientierende Wirkung des Magnetfeldes bei einigen Vorländerschen Substanzen in dünnen Schichten untersucht. Wenn die Substanz ohne Magnetfeld eine körnige Struktur aufwies, so verschwand diese nach dem Einschalten desselben, und diese Klärung beruht auf der gleichrichtenden Wirkung des Magnetfeldes auf die Elementarkristalle. Die Wirkung bleibt auch längere Zeit bestehen, denn wenn man während des Abkühlungsvorganges beim Übergang der isotropen in die erste kristallinisch-flüssige Phase, welcher von einem Rande des Präparates allmählich über die Fläche desselben

fortschreitet, mehrmals das Feld ein- und ausschaltet, so bleiben die Stellen, welche in dem Feld ausgefallen sind, klar, die anderen körnig Vieth konnte sogar beobachten, daß die klare zweite anisotrope Phase der einen Substanz sich im Magnetfeld aus der ersten trüben Phase bildete, und nach Ausschalten des Feldes sich in die erste Phase zurückbildete. Auch Bose [34] hat die gleichrichtende und klärende Wirkung des Magnetfeldes von etwa 1000 Gauß bei Anisaldazin gefunden.

Mauguin [40, 51] beobachtete dasselbe bei Azoxyphenetol. Er erweiterte den Versuch noch dahin, daß er die Schicht der flüssig-kristallinischen Substanz so stellte, daß die magnetischen Kraftlinien parallel zur Schichtebene verliefen. War die Schicht dick genug, so wurden die Elementarkristalle in die Schichtebene gedreht, so daß zwischen gekreuzten Nikols Auslöschung erfolgte, wenn die Schwingungsrichtungen derselben parallel und senkrecht zu den Kraftlinien lagen. Im konvergenten Licht zeigten sich die Systeme von Hyperbeln, wie sie an Platten einachsiger Kristalle bekannt sind, deren Achse in der Plattenebene liegt. Sind die Schichten jedoch dünn, so wirken die Richtkräfte der Gläser dem Magnetfeld soweit entgegen, daß nur eine Schrägstellung der Elementarkristalle erfolgt.

Von Interesse ist die Beobachtung Mauguins, daß die Doppelbrechung magnetisch gerichteter Schichten mit der Stärke des Magnetfeldes bis zu 5000 Gauß anwächst, dann aber bis 7000 Gauß konstant bleibt, also eine Sättigung zeigt. Im Ultramikroskop fand Mauguin eine gewisse Diffusion des Lichtes, welche beim Einschalten des Magnetfeldes verschwand.

Bei der mikroskopischen Betrachtung mit einer sehr intensiven Beleuchtung mit Bogenlicht und 100-facher Vergrößerung zwischen gekreuzten Nikols sah Mauguin, daß die Wärmebewegung die Gleichrichtung der Elementarkristalle und damit die Auslöschung zwischen gekreuzten Nikols stört, so daß an einigen Punkten momentane Aufhellung eintrat. Diese Szintillation wächst mit der Temperatur und ließ sich nur bei dünnflüssigen Substanzen beobachten.

Parallel den Kraftlinien findet die magnetische Drehung der Polarisationsebene statt. Diese wurde bei einigen flüssig-kristallinischen Substanzen von Vieth [33, 45] gemessen. Er fand die Drehung proportional der Stärke des magnetischen Feldes. Er untersuchte zwei inaktive und eine aktive Substanz (Anisalamino-α-Methylzimtsäure-aktamylester). Bei der letzteren fand er die magnetische Drehung verschieden groß, je nachdem sie sich zu der natürlichen additiv oder subtraktiv ver-

bindet. Nach **Franke** ist die natürliche Drehung der Substanz positiv und etwa 4500°. Die magnetische Drehung ist größer, wenn sie das negative Vorzeichen hat. Nach W. **Voigt**[1]) ist eine solche Unsymmetrie theoretisch zu erwarten, aber es sollte dann keine Unstetigkeit des Verlaufes der Drehung als Funktion der Stärke des Magnetfeldes am Nullpunkt eintreten, während **Vieth** eine solche beobachtet hat. Er fand nämlich für beide Richtungen der magnetischen Kraftlinien Proportionalität mit der Feldstärke, jedoch mit verschiedenem Proportionalitätsfaktor. Wir geben in Tab. V die Messungen **Vieths** wieder. Die Zahlen bedeuten die Drehung in Graden für 1 mm Schichtdicke.

Tabelle V.

Magnetische Drehung. (Vieth.)

	λ	Magnetische Feldstärke in Gauß				
		5000	7000	9000	11000	13000
Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäure-äthylester	644	1,01	1,44	1,85	2,23	2,59
	579	1,64	2,23	2,83	3,43	4,14
	546	2,15	3,02	3,95	4,77	5,56
	436	2,75	3,79	4,93	6,02	6,87
1 Teil Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäure-äthylester + 1 Teil -Äthyl zimtsäureäthylester	644	1,19	2,04	2,73	3,23	3,75
	579	1,99	2,76	3,54	4,33	5,07
	546	2,74	3,84	4,89	6,02	7,06
	436	3,41	4,62	6,11	7,43	8,82
Anisalamino-α-Methyl-zimtsäure-akt-amylester	579	+ 1,22	+ 1,77	+ 2,32	+ 2,65	+ 3,20
		— 7,29	— 10,70	— 14,20	— 16,96	— 20,33
	546	+ 6,07	+ 8,81	+ 10,78	+ 12,43	+ 15,47
		— 10,22	— 14,37	— 18,51	— 22,10	— 27,07

Wir erwähnen noch eine interessante Vermutung, welche **Born** aus seiner Theorie gefolgert hat, die aber noch nicht experimentell nachgeprüft wurde. Da nach dieser Theorie die Moleküle der anisotropen Flüssigkeiten als Dipole aufgefaßt werden, so müßten bei der durch magnetische oder andere Kräfte erfolgenden Gleichrichtung an den begrenzenden Flächen freie Ladungen auftreten. Man könnte so durch magnetische Kräfte einen Körper elektrisieren.

Wir glauben, am Schlusse unserer Betrachtungen angelangt, gezeigt

1) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908. S. 10 und [73, III].

zu haben, daß die Erforschung der flüssigen Kristalle, obgleich ihre Natur noch manche Fragen stellt, bereits viele, auch für die Optik wichtige Ergebnisse gezeitigt hat, und daß von einer weiteren und mehr systematischen Bearbeitung dieses wertvollen Beobachtungsmaterials noch manche Aufschlüsse zu erwarten sind.

Zur Zeit Kiel, im Juni 1917.

(Eingegangen 14. Juli 1917.)

Die Absorption der harten γ-Strahlen von Radium.

(Auszug aus vier, in den Berichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien erschienenen Mitteilungen.)

Mit 11 Textfiguren.

Von **K. W. Fritz Kohlrausch.**

I. Literaturnachweis.

1. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität. Teubner Leipzig, 1916.
2. A. S. Eve, Phil. Mag. **8**, 669, 1904; **16**, 224, 1908.
3. R. D. Kleeman, Phil. Mag. **15**, 638, 1908; Proc. Roy. Soc. **83**, 40, 1909.
4. I. P. V. Madsen, Phil. Mag. **17**, 423, 1909.
5. D. C. H. Florance, Phil. Mag. **20**, 921, 1910; **27**, 225, 1914.
6. I. A. Gray, Phil. Mag. **26**, 611, 1913.
7. A. Brommer, Wiener Ber. **125**, 1563, 1912.
8. V. F. Hess, Wiener Ber. **120**, 1205, 1911.
9. V. F. Hess u. R. W. Lawson, Wien. Ber. **125**, 285, 1916.
10. V. F. Hess u. R. W. Lawson, Wien. Ber. **125**, 585, 1916.
11. F. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **21**, 130, 1911.
12. S. Oba, Phil. Mag. **27**, 601, 1014.
13. F. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **18**, 620, 1909.
14. F. Soddy, W. M. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **19**, 725, 1910.
15. Vgl. dazu d. Briefwechsel zwischen R. D. Kleeman u. F. Soddy, Phil. Mag. **20**, 248, 1910 u. **20**, 383, 1910.
16. E. Rutherford u. H. Richardson, Phil. Mag. **25**, 722, 1913.
17. K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber., Mitt. Ra.-Inst. Nr. 97, 98, 99, 102, 1917.

18. K. W. F. Kohlrausch u. E. Schrödinger, Wiener Ber. 123, 1319, 1914.
19. M. Ishino, Phil. Mag. 33, 129, 1917.
20. Vgl. E. Láska Formelsammlung, Braunschweig, 1894; L. V. King, Phil. Mag. 23, 242, 1912; E. Schrödinger, Wiener Ber. 121, 2391, 1913; dieser Lit.-Nachw. Nr. 14, 18, 19.
21. H. G. I. Moseley u. W. Makower, Phil. Mag. 23, 302, 1912.
22. I. Szmidt, Phil. Mag. 28, 527, 1914; Beiblätter d. Ann. 39, 260, 1915.
23. E. Rutherford u. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. 27, 854, 1914 u. 28, 263, 1914, vgl. Nr. 26.
24. M. Siegbahn, Phys. Ztschr. 15, 753, 1914.
25. R. Pohl, Sammlung: „Die Wissenschaft" Nr. 45, 1912.
26. M. Siegbahn, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 13, 296, 1916.
27. I. S. Allen, Phys. Rev. 32, 222 u. 225, 1911; 34, 296, 1912.
28. A. S. Russel, Proc. Roy. Soc. 88, 75, 1913.
29. O. Wigger, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 2, 391, 1905.
30. A. S. Russell, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 9. 438, 1912.

II. Einleitung.

§ 1. Bekanntlich ist die Absorption der harten γ-Strahlung eines jener scheinbar einfachen Probleme, die trotz vielseitiger und gründlicher Bearbeitung — ich zähle im speziellen Fall bei 35 einschlägigen Publikationen — noch nicht zur wünschenswerten Klarheit gebracht wurden. Es würde zu weit führen auf die Einzelheiten einzugehen und sei diesbezüglich auf die neueste Zusammenstellung der Literatur und Resultate in der kürzlich erschienenen „Radioaktivität" von St. Meyer und E. v. Schweidler[1]) Kap. III, 17—20; V, 6 hingewiesen. Im folgenden seien nur die strittigen Hauptpunkte hervorgehoben, sowie die wichtigsten Untersuchungen zitiert.

§ 2. Durch die Arbeiten von Eve[2]), Kleeman[3]), Madsen[4]), Florance[5]) und Gray[6]) ist unzweifelhaft sichergestellt, daß ein von γ-Strahlen getroffenes Volumelement Ausgangspunkt einer neu orientierten kurzwelligen Strahlung ist. Über die Natur derselben herrscht noch Unsicherheit; sie kann — und das ist die allgemeine Auffassung — eine von ihrer Ursprungsrichtung abgelenkte Primärstrahlung, eine sog. „gestreute" Strahlung sein, oder eine „wahre" Sekundärstrahlung. Oder endlich beides gemischt, wofür die letzten Arbeiten sprechen. Die Intensitäts- und Härteverteilung wird in verschiedenen Richtungen verschieden gefunden, doch dürften hierbei nach Ansicht des Verfassers die Versuchsbedingungen noch nicht einwandfrei sein. Jedenfalls steht die Tatsache fest, daß in einem anfänglich nur von einem parallelen γ-Bündel durchzogenen Raum sich in fast jeder Richtung γ-Strahlung konstatieren läßt, sowie Materie in den Strahlenweg gestellt wird. Die meisten der

zitierten Beobachter betonen, wie sehr dieser Umstand jede Absorptionsmessung beeinflussen muß. In der Tat wird ihre Einwirkung deutlich merkbar und äußert sich im allgemeinen darin, daß die Größe des Absorptionskoeffizienten abhängig gefunden wurde von der Entfernung des Absorbers vom Ionisationsgefäß. Eindeutige Resultate wurden jedoch nicht erhalten, weil nie mit definierten, parallelen γ-Bündeln gearbeitet wurde, so daß die vom teilweise ungeschützten Präparat ausgehenden Primärstrahlen an den Wänden und der Einrichtung des Versuchsraumes Sekundärstrahlen erzeugten, deren Einfluß auf die Messung nur schwer qualitativ und quantitativ abzuschätzen war. Welche Bedeutung dieser Fehlerquelle zukommt, sieht man am besten aus den Arbeiten von Brommer[7]), Hess[8]), Hess und Lawson[9,10]).

§ 3. In einer ganzen Reihe von Experimentalarbeiten wurde ferner eine die Absorption unmittelbar betreffende Erscheinung beschrieben, die allgemein als Härtungseffekt bezeichnet wird und sich darin kundgibt, daß der Absorptionskoeffizient kleiner, die Strahlung also gewissermaßen härter wird, wenn sie vor dem Absorber gleiches oder verschiedenes Material — es werde dieses in Hinkunft als Filter bezeichnet — zu durchlaufen hatte. Diese „Härtung“ erfolgt um so deutlicher, je atomschwerer die als Filter benutzte Substanz ist; der Einfluß des Filters verschwindet erst bei relativ großen Schichtdicken, jedenfalls weit oberhalb jener Grenze, die von den γ-Strahlen des *Ra-B* noch durchdrungen werden könnten. Auch diese Tatsachen stehen qualitativ einwandfrei fest; sie wurden mit den verschiedensten Anordnungen, von vielen Beobachtern, wie Florance[5]), Soddy und Russell[11]), Oba[12]) usw. konstatiert. Wie sehr aber auch hier undefinierte Versuchsanordnungen die Übersicht über die Verhältnisse erschweren, davon überzeugt sich jeder, der die Resultate zu genaueren qualitativen, oder gar quantitativen Überlegungen zu verwerten versucht.

§ 4. Diese Härtungserscheinungen zwingen förmlich zur Folgerung, daß die verwendete Strahlung inhomogen sei; doch setzt hier die Hauptschwierigkeit ein. Denn Soddy und Russell, die zuerst nachweisen[13]), daß kein Einfluß vorhanden sei, der auf die Entstehung sekundärer γ-Strahlung hinweise, zeigen in ihrer nächsten Arbeit[14]), daß unter geeigneten Versuchsbedingungen bei der Absorption der γ-Strahlung von *Ra C* Resultate erhalten werden, die in vollkommenem Einklang stehen mit den Annahmen[15]):

a) die verwendete Strahlung ist homogen;
b) es findet keine Streuung statt;
c) es entsteht keine Sekundärstrahlung.

Ihre weiteren Versuche[11]), die Ursache des Härtungseffekts und anderer „Abweichungen", wie sie bei den gewöhnlich benutzten Versuchsanordnungen bemerkt werden, zu ergründen, erbrachten außer einigen praktischen Vorschriften keinen unmittelbaren Gewinn für das Verständnis der Erscheinungen. Ebenso finden **Rutherford** und **Richardson**[16]) bei ihrer mittels Absorptionsmessungen vorgenommenen Analyse der γ-Strahlung, daß *RaC* nur **eine** homogene Strahlung entsende, die exponentiell absorbiert würde; Blei als Absorber ausgenommen, dem diesbezüglich Abnormalität zugeschrieben wurde.

§ 5. Während nun die in den §§ 2 und 3 beschriebenen Tatsachen zu dem Schluß führen, die γ-Strahlung von *RaC* erzeugt eine Sekundärstrahlung und ist selbst inhomogen, besagen die von geübten Experimentatoren durchgeführten Untersuchungen des § 4 das gerade Gegenteil. Und diejenigen Absorptionsversuche, die heute als die verläßlichsten angesehen und deren Zahlenergebnisse ständig benutzt werden, gehen von Voraussetzungen aus, die mit der übrigen Erfahrung unvereinbar sind. Es wurde allerdings von **Gray**[6]) der Versuch gemacht, die von der Härtungserscheinung geforderte Inhomogenität als verursacht durch Qualitätsänderung infolge von Streuungseffekten zu erklären, so daß die Primärstrahlung dabei homogen bleiben könnte. Doch scheint dem Referenten, als ob eine solche Auffassung umgekehrt wohl eine Verringerung der Durchdringungsfähigkeit, ohne Zwang aber nie eine Härtung bewirken könnte.

Angesichts dieser so widersprechenden Versuchsresultate und Auffassungen schien trotz der bereits mehr als zahlreich vorhandenen Literatur eine unter definierten Beobachtungsverhältnissen vorzunehmende und das ganze einschlägige Erscheinungsgebiet umfassende Experimentaluntersuchung erwünscht. Einerseits zur Klarlegung der strittigen Fragen, andrerseits zur Revision des oft benötigten Zahlenmaterials über Absorptionskonstanten, die nach den obigen Darlegungen als nicht einwandfrei gewonnen angesehen werden müssen. Die Resultate dieser Versuche sind in vier Mitteilungen der Wiener Berichte erschienen; die vorliegende Veröffentlichung ist ein übersichtlich zusammengestellter Auszug aus denselben. Das ausführliche Beobachtungsjournal ist nicht wiedergegeben und die Beschreibung der Apparatur nur, insofern sie zum Verständnis nötig ist. Bezüglich der Details sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

III. Die Versuchsanordnung.

§ 6. Die hauptsächlichsten Teile der Apparatur, die im wesentlichen die gleiche ist, wie sie bei der Untersuchung über die sekundäre

β-Strahlung verwendet wurde, sind in Fig. 1 wiedergegeben. Eine Eisenhohlkugel K von 30 cm innerem Durchmesser enthielt ein mit den Kugelwänden quecksilberdicht verschraubtes Führungsrohr F von 2 cm innerer Lichte zur Aufnahme des Präparates. Letzteres, 120 mg $RaCl_2$, war in ein dünnwandiges Glasröhrchen von 0,4 cm Weite und 3 cm Länge eingeschmolzen und wurde mit Hilfe einer Bleipatrone P_1 zentral in F eingeführt. P_1 (III, Fig. 1) bestand aus einem in die Führung gut passenden Messingrohr, welches mit Blei so ausgegossen war, daß eine zentrale 0,4 cm weite Bohrung entstand; in deren rückwärtigem, im Kugelmittelpunkt gelegenem Ende war das Glasröhrchen

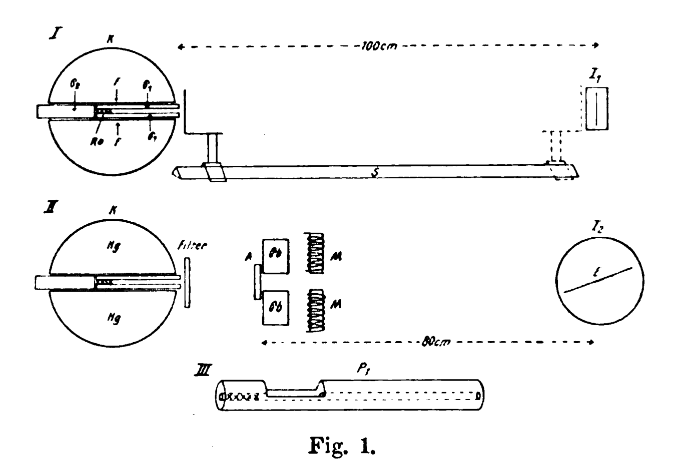


Fig. 1.

mit dem Präparat eingesetzt. Nach hinten zu war dessen Strahlung abgedichtet durch einen analogen Bleizylinder P_2 ohne Bohrung; knapp vor dem Präparat war die obere Hälfte des Bleirohres P_1 weggefeilt und die untere Hälfte ausgehöhlt zur eventuellen Aufnahme von Filtern, die in diesem Falle innerhalb der Kugel K zu liegen kamen. Diese Einrichtung ermöglichte die Entfernung und Wiedereinsetzung des Präparats, ohne daß sich die Ionisationsströme nach dieser Manipulation wesentlich geändert erwiesen; denn die Lage des Präparates, das ein für allemal in P_1 montiert wurde, blieb bezüglich des Ausschußkanals immer die gleiche. K wurde mit Quecksilber gefüllt, so daß der Strahler bis auf die gewählte Strahlrichtung allseitig von einer genügend dicken Absorberschichte umgeben war.

Die weitere Einrichtung war je nach dem Zweck eine verschiedene (I u. II in Fig. 1). In Anordnung I (Aufriß) stand in einer Entfernung

von 100 cm ein parallelepipedes Ionisationsgefäß mit den Stirnflächen 10×10 und den Seitenflächen 10×5 qcm, dessen Wandungen aus 0,3 cm Blei (Stirnfläche: 0,6 cm *Pb*), innen mit 0,03 cm *Al*-Blech verkleidet, bestanden. Die Außenwände waren auf 320 Volt geladen, die Innenelektrode (7×8 qcm Messingblech) stand mit dem Meßinstrument in Verbindung. Entlang dem Strahl ließ sich der Absorber längs einer Eisenschiene parallel zu sich selbst verschieben. Seine Stellung wurde von J_1 aus gerechnet und betrug demnach 0 cm, wenn der Absorber die Stirnwand der Kammer, 100 cm, wenn er die Kugel *K* an der Austrittstelle des Strahles berührte. Die Strahlrichtung war so gewählt, daß die γ-Impulse nach Passieren des Ionisationsgefäßes J_1 oder J_2 3 Zimmer (20 m) zu durchlaufen hatten, bevor sie auf eine zu Sekundärstrahlung Anlaß gebende Wand trafen.

In Anordnung II (Grundriß) traf das aus der Kugel austretende γ-Strahlbündel nach 20 cm auf eine 6 cm dicke Bleiblende *Pb* von 16 cm äußerem Durchmesser und einer 2 cm weiten Bohrung, an deren der Kugel zugewendeten Seite der Absorber *A* aufgestellt wurde. Nach Passieren der Bleiblende durchliefen die Strahlen das Feld eines du Boisschen Magneten *M*, der bei 2,5 cm Poldistanz und 9,5 qcm Polfläche ungefähr 1500 Gauß gab; die Kraftlinien verliefen so, daß die β-Strahlen gegen die Zimmerdecke abgelenkt wurden. In der Entfernung von 80 cm vom Absorber war das Ionisationsgefäß J_2 aufgestellt, das durch eine über 3 m lange erdgeschützte Leitung mit einem Binant-Elektrometer von der Empfindlichkeit 0,6 Milli-Volt pro Skalenteil in Verbindung stand. Der in der langen Zuleitung infolge von Kontaktpotentialdifferenz bestehende freie Strom wurde durch Anlegen einer konstanten Spannung (0,5 Volt) an den „Erdschutz" kompensiert.

Das Ionisationsgefäß J_2 bestand im wesentlichen aus einer horizontalen Messingplatte, auf der ein aus 0,03 cm *Al*-Blech getriebener, zylindrischer Topf von 10 cm Höhe und 20 cm Durchmesser aufgesetzt war. Die Grundplatte wurde zentral von einem mit Bernstein isolierten und mit Erdring versehenen Stift durchsetzt, der innerhalb des *Al*-Topfes eine 0,1 cm dicke rechteckige *Al*-Platte *E* vom Querschnitt 4×17 qcm als Elektrode trug; diese war gegen die Strahlrichtung um etwa 6^0 geneigt, da Vorversuche ergeben hatten, daß in dieser Stellung die Ionisationswirkung des Parallelbündels ein Maximum hatte. Der *Al*-Topf war auf 320 Volt geladen.

§ 7. Einige Zahlenangaben aus Vorversuchen mögen darüber orientieren, wieweit der angestrebte Zweck mit dieser Versuchsanordnung erreicht ist. Um einen richtigen Absorptionskoeffizienten zu er-

halten, muß von jedem gemessenen Sättigungsstrom derjenige Teil abgezogen werden, der von Strahlen herrührt, die nicht durch den Absorber gegangen sind und daher auch nicht geschwächt wurden. Dieser Teil setzt sich zusammen aus der im Ionisationsgefäß auch ohne Präparat ständig vorhandenen „natürlichen Zerstreuung" (N. Z.) und aus der Ionisation durch jene Sekundär- oder Tertiärstrahlen, die von dem nicht allseitig geschützten Präparat ausgehend an den Wänden des Versuchsraumes erzeugt und aus jeder Richtung in die Ionisierungskammer geschickt werden. Um letztere unwirksam zu machen, wurden in fast allen bisherigen Arbeiten diese Kammerwände sehr stark gehalten und es ergaben sich bezüglich des zu verwendenden Materials fast mystische Vorschriften und Begründungen. Dieses Auskunftsmittel erscheint aber doch nur als ein notdürftiges, da die genügende Wandstärke eigentlich nur daran geprüft werden kann, ob das Resultat der Absorptionsmessung richtig ausfällt. Der Strom N. Z. kann unter Umständen klein sein gegen den Effekt dieser „vagabundierenden" Sekundärstrahlung und ist jedenfalls nicht die gesuchte Korrektur. Nur dann, wenn alle das Präparat verlassenden γ-Strahlen den Absorber passieren müssen, das ist also entweder bei bis auf die Strahlrichtung allseitiger Abschirmung, oder bei der von Brommer zuerst verwendeten Methode (Strahler im Zentrum des kugelschaligen Absorbers) gibt der Blindversuch, d. i. N. Z., die richtige Korrektur.

Auf die Bestimmung derselben wurde in dieser Arbeit großes Gewicht gelegt, da sie bei größeren Absorberschichten von gleicher Größenordnung wird, wie die zu messenden Stromstärken. N. Z. wurde an den Beobachtungstagen mindestens einmal, meist aber vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt. Dazu wurde das Präparat samt der Patrone P_1 aus der Kugel entfernt, in ein 35 m entferntes Zimmer gebracht, wo seine Strahlung durch 4 cm *Pb* und mehrere Mauerstärken geschützt war, und der nun vorhandene Sättigungsstrom als Mittel aus mehreren Einzelmessungen bestimmt. Tabelle I möge über die Größenordnung und Veränderlichkeit der Werte orientieren. Die Ströme sind, wie auch alle späteren Daten, in Milli-Volt pro Sekunde angegeben; *n* ist die Zahl der Einzelmessungen, wobei die Nadelwanderung über 5 Minuten verfolgt wurde. Beobachtungsreihen, bei denen sich während der Versuchszeit der Wert für N. Z. wesentlich änderte, wurden nicht verwendet und wiederholt*). Diese Art N. Z. zu messen, sei als „Nor-

*) Die Nähe des Radiuminstituts — gearbeitet wurde in nicht verseuchten Räumen des II. physik. Univ.-Instituts — ist eine Quelle für solche Stö-

Tabelle I.

Beobachtungsperiode	n	Mittel	Extreme	
18. XI.—29. XI. 1916	81	0,066	0,059	0,071
30. XI.—9. XII. 1916	76	0,067	0,060	0,079
10. XII.—19. XII. 1916	74	0,063	0,057	0,072
19. XII.—12. I. 1917	70	0,058	0,052	0,066
19. I.—1. III. 1917	77	0,075	0,062	0,096
1. III.—1. V. 1917	70	0,081	0,071	0,087
1. V.—1. VII. 1917	90	0,095	0,082	0,116

malmessung" bezeichnet. Um zu sehen, ob dabei die Präparatstärke praktisch gleich Null war, wurde das Radium in einen 70 m entfernten Trakt des Hauses gebracht und wieder N. Z. gemessen; um die genügende Abschirmung des *Ra* innerhalb der *Hg*-Kugel *K* zu prüfen, wurde es in der Kugel belassen und die Strahlrichtung durch 21 cm Blei blockiert. Es ergab sich:

Normalmessung . . . . . . N. Z.:	0,065	n = 5
Ra in 70 m entferntem Raum . . .	0,067	10
Ra in Kugel, 21 cm Blei	0,067	10
Normalmessung	0,071	5

Weder aus dem Inneren der Kugel noch aus dem normal benutzten Hilfsraum gelangen demnach schädliche γ-Strahlen in die Ionisierungskammer. Daß man es ferner tatsächlich mit einem nahe parallelen Strahlenbündel zu tun hat, beweist folgender Versuch, bei dem das Präparat in der Kugel belassen und die Strahlrichtung durch Drehen der Kugel um ihre horizontale Achse derart verschwenkt wurde, daß sie etwa 10 cm oberhalb des Ionisationsgefäßes vorbeiging.

Normalmessung für N. Z.	0,065	n = 5
Ra in Kugel, Strahl verschwenkt . .	0,063	10
Normalmessung	0,062	5

IV. Die Versuchsbedingungen.

§ 8. Die im folgenden zu besprechenden Versuche sind der Frage gewidmet, wieso die in den §§ 2—5 geschilderten experimentellen Unstimmigkeiten entstehen konnten, und welche Umstände eine reinliche Absorptionsmessung verbürgen. Es werde zunächst der Einfluß be-

rungen, da sich das Ausblasen der Emanation bei ungünstiger Witterung bemerkbar machte, selbst wenn die Fenster der Versuchsräume stets geschlossen gehalten wurden.

sprochen, den die Entfernung zwischen Absorber und Ionisationsgefäß auf die scheinbare Absorption eines nahezu parallelen γ-Strahlenbündels nimmt. In der in I Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsanordnung wurde eine 0,4 cm dicke Kupferplatte, deren Fläche mehrfach größer war als

Tabelle II.

$\delta = 0,4$ cm; $J_0 = 1,517$.

Dcm	$J\delta$	μ	S	Dcm	$J\delta$	μ	S	Dcm	$J\delta$	μ	S
100	1,231	0,522cm^{-1}	0,000	14	1,251	0,484	0,021	7	1,302	0,382	0,072
50	1,230	0,524	0,000	13	1,271	0,442	41	6	1,308	0,371	78
40	1,227	0,531	0,000	12	1,272	0,440	42	5	1,320	0,348	90
30	1,230	0,524	0,000	11	1,277	0,431	47	4	1,316	0,355	86
25	1,231	0,522	0,000	10	1,279	0,427	49	3	1,327	0,335	97
20	1,254	0,476	0,024	9	1,281	0,423	51	2	1,337	0,316	0,107
15	1,253	0,478	0,023	8	1,288	0,409	58	0	1,354	0,284	102

der größte Querschnitt des ganz wenig divergierenden γ-Bündels längs des Strahles verschoben und aus den gemessenen Strömen mit und ohne Absorber der Absorptionskoeffizient in der jeweiligen Stellung D aus $\mu = \frac{2 \cdot 303}{\delta} \log_{10} \frac{J_0}{J\delta}$ (N. Z. ist bereits abgezogen) gerechnet. Tabelle II enthält das Ergebnis; wie sich später zeigen wird, ist der richtige Wert für $\mu_{Cu} = 0,397$; man sieht aus der Tabelle, daß es bei sonst ungeänderten Verhältnissen nur von der Wahl der Absorberdistanz abhängt, ob man eine um 32 Proz. zu große, oder um 29 Proz. zu kleine Zahl hierfür findet. Betrachtet man das Verhalten von $J\delta$, so ist die Ursache ohne weiteres klar: Mit Annäherung der Kupferplatte wächst der gemessene Strom, wächst demnach die Intensität der γ-Strahlung, und nur um eine solche kann es sich handeln, da eine β-Strahlung die 0,6 cm dicke Stirnwand nicht durchdringen könnte. Dieser Zuwachs S (Tab. II) an γ-Wirkung wird zweifellos einer Sekundärstrahlung zuzuschreiben sein, die von den getroffenen Stellen der Cu-Platte ausgehend in den Raum divergiert, und von der ein desto größerer Anteil in die Ionisationskammer gelangt, je größer der Raumwinkel Cu-Platte—Stirnwand, je kleiner also die Absorber-Entfernung ist.

§ 9. Es sei weiter vorausgesetzt, daß hier, wie bei jeder Wellenstrahlung — die gegenteilige Erfahrung an Korpuskularstrahlung bildet keinen maßgebenden Einwand — ein homogenes, paralleles Strahlenbündel einfach exponentiell absorbiert wird. Das gewöhnlich gebrauchte Kriterium, die Einfarbigkeit der Strahlung zu erkennen, besteht darin,

daß in der graphischen Darstellung die Logarithmen der Intensitäten als Funktion der durchstrahlten Dicke aufgetragen eine Gerade ergeben. Wie sehr dabei die in § 8 nachgewiesene Sekundärstrahlung zu falschen Urteilen verführen kann, zeigen nun die Fig. 2 und 3. Die Kurven wurden erhalten, indem in der gleichen Anordnung, in der Tabelle II gewonnen wurde, die Metalle *Pb*, *Sn*, *Zn*, *Cu*, *Ni*, *Fe* als

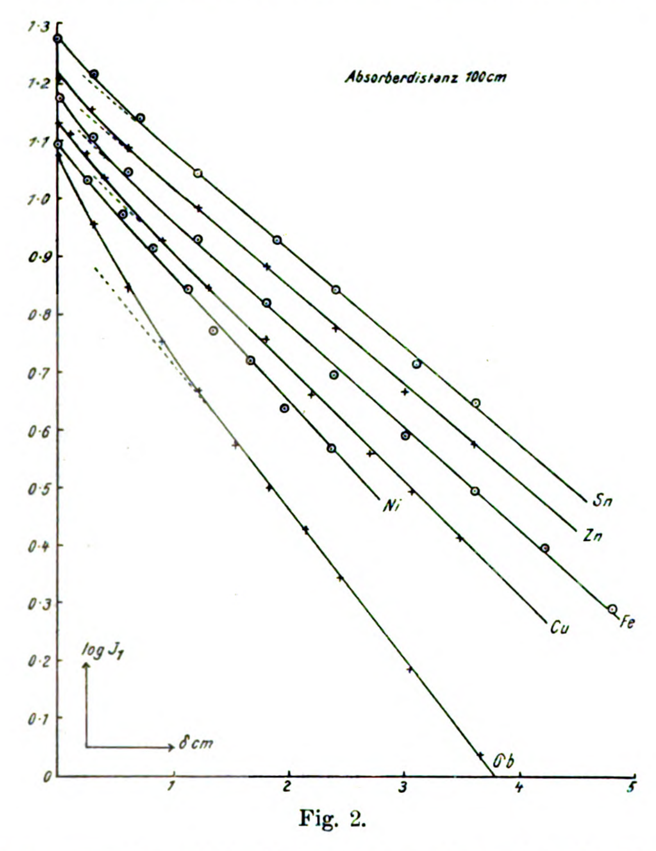


Fig. 2.

Absorber verwendet und die Stromabnahme mit zunehmender Absorberdicke gemessen wurde. Bei Fig. 2 betrug die Absorberdistanz Null, bei Fig 3 100 cm.

Fig. 2 erinnert sofort an die Absorptionskurven, die Soddy und Russell erhalten haben. Innerhalb des ersten Zentimeters Abweichungen, die anscheinend unsystematisch auftreten, denn sie sind bald Null (*Sn*), bald positiv (*Pb*), bald negativ (*Zn*, *Cu*, *Ni*, *Fe*); im übrigen aber gut

ausgeprägte Gerade, aus denen man, wie dies auch geschehen ist, auf Homogenität schließen muß. Doch ist die Ähnlichkeit noch tiefer greifend; Tabelle III enthält in der zweiten Zeile die aus der Neigung der Geraden gerechneten Absorptionskoeffizienten, denen in Zeile 3 die von Soddy und Russell gefundenen beigesetzt sind. Abgesehen von Kupfer ist die Übereinstimmung auch der Absolutwerte sehr gut. In

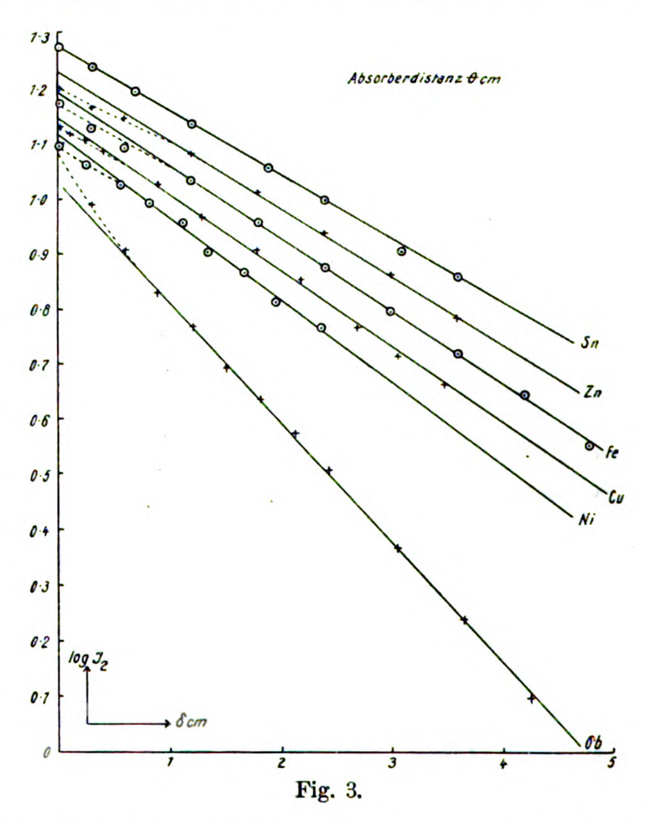


Fig. 3.

Fig. 3 dagegen sind die Anfangsabweichungen gleichmäßig alle nach oben gerichtet und sind ein Beispiel für den in § 3 bereits erwähnten Härtungseffekt. Daß die Kurvenkrümmung auch im späteren Teil noch nicht beendet und nur unter die Darstellungsgenauigkeit gesunken ist, zeigt der Versuch, durch die letzten Punkte Gerade zu legen und daraus μ zu rechnen. Zeile 5 gibt die richtigen (§ 22), Zeile 4 die aus Fig. 3 gerechneten Absorptionskoeffizienten, die entsprechend der noch zu erwartenden Aufwärtskrümmung alle zu hoch sind.

Tabelle III.

	Pb	*Sn*	*Zn*	*Cu*	*Ni*	*Fe*
aus Fig. 2	0,503	0,270	0,283	0,322	0,339	0,302
„ Soddy u. Russell	0,495	0,281	0,278	0,351		0,304
„ Fig. 3.	0,581	0,381	0,382	0,436	0,517	0,389
wahre Werte . . .	0,535	0,299	0,327	0,397	0,408	0,356

Aus der Tabelle II und dem Gange von J_δ und S sieht man, daß der Anteil der Sekundärstrahlung bei der Absorberdistanz 100 cm unmerklich ist. Die Kurven der Fig 3 geben also die Schwächung der Intensität bei Ausschluß aller Sekundärstrahlung und es zeigt sich bei solchen Meßbedingungen, daß ein paralleles γ-Strahlbündel von *Ra* nicht exponentiell absorbiert wird und daher nicht homogen sein kann. Daran kann nicht die weiche γ-Strahlung von *RaB* schuld sein, da auch sie wegen der starken Stirnwand nicht in das Ionisierungsgefäß gelangen kann. Liegen dagegen die Versuchsverhältnisse so, daß Sekundärstrahlung mitgemessen wird, dann wird durch sie die Anfangskrümmung mehr oder weniger kompensiert und man erhält logarithmische Absorptionskurven, wie in Fig 2 oder wie bei Soddy und Russell. Es superponieren sich hier zwei Effekte: Der eine A) besteht in der Fähigkeit der Substanzen die weiche Komponente der Primärstrahlung zu absorbieren; er macht die Kurve nach unten konvex. Der andere B) besteht in der Fähigkeit, harte Sekundärstrahlung auszusenden; er macht die Kurve nach unten konkav. Es sei vorweggenommen, daß die schweren Elemente schlechte Sekundärstrahler (§ 13), aber gute Absorber für die weiche Komponente (§ 23) sind; daher überwiegt bei *Pb* der Einfluß von A, bei den leichteren Elementen B; bei *Sn* halten A und B sich die Wage. Bei den leichtesten Elementen werden derartige Einwirkungen erst bei größeren Schichtdicken und entsprechend gedrängter graphischer Darstellung augenfällig.

§ 10. Während diese Untersuchung im Gange war*), erschien eine Arbeit von M. Ishino, auf die wegen ihres abweichenden Standpunktes etwas näher eingegangen werden muß. Der Energieverlust, den ein γ-Parallel-Bündel in Materie erfährt, wird dort als aus zwei Teilen bestehend

*) Die im Januarheft des Phil. Mag. 1917 erschienene Untersuchung von Ishino kam mir infolge der behinderten Verkehrsverhältnisse erst im Mai zu Gesicht, als die Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 97, 98, 99 bereits in Druck gegeben waren. Meine erste „vorläufige Mitteilung" ist im Wiener akademischen Anzeiger Nr. 5 vom 15. Februar 1917 abgedruckt.

aufgefaßt. Der eine, $J_0 \mu dx$, entspricht einer durch Energietransformation entstehenden „wahren“ Absorption, der andere, — $J_0 \sigma dx$, dem Verlust, den der Energieinhalt des Strahlenquerschnittes durch die Streuung — das ist wohl eine „Ablenkung“ ohne Energietransformation — erleidet. Wird daher diese gestreute Strahlung, und als solche spricht Ishino die hier allgemeiner als Sekundärstrahlung bezeichnete an, von der Messung ausgeschlossen (Resultat wie in Fig. 3) so gilt

$$J_1 = J_0 \, e^{-(\mu + \sigma)\delta}. \qquad (1)$$

Wird sie zur Gänze mitgemessen (Resultat ungefähr wie in Fig. 2), so gilt, wenn δ sehr klein und die Absorption der gestreuten Strahlung in dieser dünnen Schichte vernachlässigbar ist:

$$J_2 = J_0 \, e^{-\mu\delta} \, [= J_0 \, e^{-(\mu+\sigma)\delta} + S] \qquad (2)$$

J_1 und J_2 ermöglichen also einerseits, ebenso wie dies im nächsten Kapitel durchgeführt ist, den Betrag S der gestreuten Strahlung, andrerseits den „wahren Absorptionskoeffizienten“ μ und den Streuungskoeffizienten σ zu berechnen.

Abgesehen davon, daß hierbei, entsprechend den Gl. 1 und 2 Homogenität der Primärstrahlung angenommen ist und dies, wie wir gesehen haben, nicht zutrifft, — (Fig. 3 sollte nach Gl. 1 gerade, Fig. 2 nach dem für größere Schichtdicken gültigen Klammerausdruck in Gl. 2 nach oben gekrümmte Kurven geben) — ist die von Ishino vorgenommene Separierung des Streuungskoeffizienten reine Definitionssache, der ich mich aus praktischen Gründen nicht anschließen möchte. Man ist derzeit außerstande, sicher anzugeben ob die außerhalb der ursprünglichen Strahlrichtung auftretende γ-Strahlung eine gestreute primäre, oder eine „wahre“ Sekundärstrahlung ist, welch letztere, falls z. B. für so kleine Wellenlängen die Stokessche Regel nicht mehr gilt, gleiche Qualität bzw. Härte haben kann, wie die primäre. Außerdem kostet auch sicherlich das bloße Abgelenktwerden aus der Anfangsrichtung Energie, so daß zu dem Klammerausdruck in Gl. 2 noch ein Glied dazukäme. Und endlich verlangt die Auffassung von Ishino, daß bei einer korrekten Absorptionsbestimmung alle, auch die nach rückwärts abgebeugten Strahlen mitgemessen werden; und das ist technisch unmöglich. Eine solche, auf derzeit noch ganz unbewiesenen Voraussetzungen fußende Definition des Absorptionskoeffizienten, die außerdem das einwandfreie Experiment unterbindet, kann nur verwirrend wirken, und scheint mir abzulehnen zu sein.

§ 11. Die ganze vorliegende Untersuchung steht vielmehr auf dem Standpunkt: Was mit der verlorenen Energie geschehen ist, ob

Wärme, oder Elektronen- und Wellenstrahlung entstand, oder aber die Primärstrahlung nur gestreut wurde, ist irrelevant. Jede durch Volumeffekte bewirkte Verminderung im Energieinhalt des Strahlenquerschnittes ist eine Absorption; jede nicht in der Ursprungsrichtung auftretende Strahlenenergie gilt als absorbiert. Und nur solche Versuchsverhältnisse, die eine Einwirkung jeglicher Sekundärstrahlung ausschließen, können richtige Absorptionskoeffizienten ergeben und über die Homogenität oder Komplexität der Strahlung entscheiden.

Diesen Forderungen entsprechend ist die zur endgültigen Absorptionsmessung verwendete Apparatur II, Fig. 1 eingerichtet, und der Einfluß der Sekundärstrahlung nach Möglichkeit klein gehalten. Der Raumwinkel, unter dem die ganze Absorberbreite des Ionisationsgefäßes vom Absorber aus gesehen wird, beträgt etwa 7^0 und dabei sind noch die sekundären Randstrahlen dieses Öffnungswinkels durch die Blende *Pb* geschwächt. Außerdem wird die Ionisationswirkung derjenigen γ-Impulse, die die schief gestellte Plattenelektrode E treffen, verdreifacht, so daß die ursprüngliche Strahlrichtung bei der Messung wesentlich bevorzugt erscheint; das wäre die im Winkel von einem Grad Öffnung enthaltene Strahlung. Durch die geringe Divergenz ist ferner erreicht, daß der Unterschied in der Dicke, den die peripheren Primärstrahlen gegenüber den zentralen zurückzulegen haben, vernachlässigbar ist; Soddy und Russell[14]) zeigen, daß selbst bei einem Strahlenkegel von 18^0 die Berücksichtigung dieses Umstandes das Resultat nur um 2 Proz. beeinflußt.

Entsprechend diesen Darlegungen und entsprechend der später zu beweisenden Annahme, daß die Inhomogenität der behandelten Strahlung durch das Vorhandensein von nur zwei, selbst wieder nahezu homogenen Gruppen bewirkt wird, werden die Kurven der Fig 2 und 3 dargestellt durch:

(ausschließlich der Sek.-Str.) $J_1 = J_0' e^{-\mu_1 \delta} + J_0'' e^{-\mu_2 \delta}$ (1a)

(einschließlich der Sek.-Str.) $J_2 = J_0' e^{-\mu_1 \delta} + J_0'' e^{-\mu_2 \delta} + S.$ (2a)

V. Die Sekundärstrahlung.

§ 12. Die Differenz der beiden Gleichungen 1a und 2a gibt die in den jenseitigen Halbraum gelangende Sekundär-(Austritts-)Strahlung. Es soll versucht werden die Beobachtungsergebnisse quantitativ darzustellen. Dazu bedarf es der Kenntnis jener Funktionen, die die

Härte- und Dichteverteilung der Sekundärstrahlung bestimmen. Da deren Form gemäß den in § 10 gemachten Bemerkungen unbekannt ist, sei die Berechnung mit den übersichtlichsten und mathematisch einfachsten Annahmen durchgeführt, und zwar:

a) Die Sekundärstrahlungsdichte ist im ganzen Raum konstant,
b) ihre Durchdringungsfähigkeit ist in jeder Richtung die gleiche,
c) als erregende Primärstrahlung kommt nur die eine der beiden oben erwähnten γ-Strahlungen in Betracht, und zwar die härtere.

Es sei E_0 die Energie des einfallenden parallelen Primärbündels kleinen Querschnittes; μ und μ' die Absorptionskoeffizienten der primären und sekundären Strahlen; δ die Dicke der unendlich großen Strahlerplatte, α der Winkel zwischen einer Sekundärstrahlrichtung und dem die Platte normal treffenden Primärstrahl; φ ein Azimutwinkel in einer Ebene senkrecht zu demselben. Ein Elementarvolumen vom Querschnitt des Strahlenbündels und der Dicke dx in der Tiefe x unter der Plattenoberfläche empfängt die Strahlungsenergie $E_0\, e^{-\mu x}$, wovon der Bruchteil $k E_0 e^{-\mu x} dx$ für sekundäre Wellenstrahlung verwendet wird und $\frac{kE_0\, e^{-\mu x} dx}{4\pi}$ auf die Raumwinkeleinheit entfällt. Das Raumwinkelelement $d\omega = \sin\alpha\, d\alpha\, d\varphi$ empfängt den Betrag:

$$\frac{k E^0}{4\pi} e^{-\mu' x} e^{-\mu x} \frac{d-x}{\cos\alpha} \sin\alpha\, d\alpha\, dx\, d\varphi\,, \tag{3}$$

daher wird die Austrittstrahlung:

$$S = \frac{k E_0}{4\pi} \int_0^{\delta} dx \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\alpha \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-\mu x} e^{-\mu' \frac{\delta - x}{\cos\alpha}} \sin\alpha\,. \tag{4}$$

Bezeichnet $Ei(-\eta) = -\int_{\eta}^{\infty} \frac{e^{-\eta}}{\eta} d\eta$ das Exponentialintegral und sei $\eta Ei(-\eta) + e^{-\eta} = \Phi(\eta)$, so erhält man nach Ausführung der Integrationen nach φ und α:

$$S = \frac{k E_0}{2} \int_0^{\delta} e^{-\mu x} \Phi[\mu'(\delta - x)]\, dx\,. \tag{5}$$

Setzt man $\mu'(d-x) = z$; $\frac{\mu}{\mu'} = \varrho$; $\mu'\delta = a$ so schreibt sich Gl. 5 in der einfacheren Form:

$$S = \frac{k E_0}{2} e^{-\mu \delta} \int_0^a e^{\varrho z} \Phi(z) \, dz. \tag{5a}$$

Nach der Entwicklung $\quad e^{\varrho z} = 1 + \varrho z + \frac{\varrho^2 z^2}{2!} + \ldots$

wird gliedweise integriert:

$$\int_0^a \Phi(z) \, dz = \frac{1}{2} \Big[-e^{-z} + z \, \Phi(z) \Big]_0^a = f_0 \, (a)$$

$$\int_0^a z \, \Phi(z) \, dz = \frac{1}{3} \Big[-e^{-z}(z+1) + z^2 \, \Phi(z) \Big]_0^a = f_1 \, (a)$$

$$\int_0^a z^2 \, \Phi(z) \, dz = \frac{1}{4} \Big[-e^{-z}(z^2 + 2z + 2) + z^3 \, \Phi(z) \Big] = f_2 \, (a)$$

und es ergibt sich:

$$S = \frac{k E_0}{2 \mu'} e^{-a} \left[f_0 (a) + \frac{\varrho}{1!} f_1 (a) + \frac{\varrho^2}{2!} f_2 (a) + \ldots \right] = K e^{-a} F(a). \tag{6}$$

Das Maximum der Sekundärstrahlung erhält man z. B. durch Differentiation von Gl. 5a:

$$\mu \int_0^{\mu' D} e^{\varrho z} \Phi(z) \, dz = \mu' \, e^{\mu D} \, \Phi(\mu' D).$$

An der Stelle des Maximums bei $\delta = D$ läßt sich das Integral in Gl 5a ersetzen durch diese Funktion und man erhält:

$$S_{\max} = \frac{k E_0}{2 \mu} \Phi(\mu' D). \tag{7}$$

Die Neigung im Ursprung ist:

$$\left[\frac{dS}{d\delta} \right]_{\delta = 0} = \frac{k E_0}{2 \mu'}. \tag{8}$$

Die Lösung 6 wurde von $a = 0$ bis $a = 10$ ausgewertet für die ersten sechs Reihenglieder, was für die hier benötigte Genauigkeit vollkommen genügt*).

Schon bei den ersten Versuchen Gl. 6 mit Hilfe von Gl. 7 und 8 und den bekannten Absorptionskoeffizienten μ den Beobachtungen —

*) Die Originalmitteilung Nr. 99 enthält die bezgl. Tabellen für $f_0, f_1, \ldots f_5$.

d. i. die Differenz zwischen den zusammengehörigen Kurven in Fig. 2 und 3 — anzupassen, stellte sich der Unterschied zwischen μ und μ' so klein heraus, daß die Genauigkeit des Verfahrens nicht hinreichte, um die Realität dieses Unterschiedes sicher zu machen. Es wurde daher im weiteren Gl. 6 mit der vereinfachenden, aber auch den

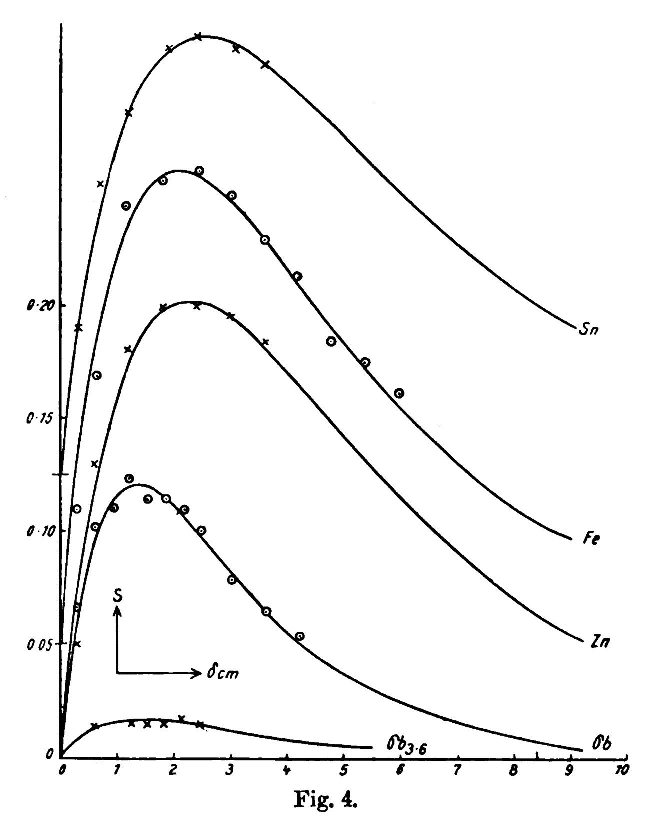


Fig. 4.

Spielraum sehr beschränkenden Annahme $\mu = \mu'$ also $\varrho = 1$ benutzt. Der Ausdruck:

$$e^{-a}\left[f_0(a) + \frac{1}{1!}f_1(a) + \frac{1}{2!}f_2(a) + \ldots\right]$$

ist für ein genügend eng variierendes a aus der numerischen Auswertung bekannt. Die Zahlen brauchen nur mit einer solchen Konstanten K (Gl. 6) multipliziert werden, daß für irgendeine Abszisse — z. B. an der Maximalstelle — der experimentell bestimmte Wert erreicht wird. und sind zu denjenigen Abszissen aufzutragen, die aus den zugehörigen

a durch Division mit μ erhalten werden. **Mit Hilfe von nur zwei Konstanten, von denen die eine aus unabhängigen Beobachtungen (μ) gewonnen wurde, muß die Anpassung der Rechnung an das Experiment bewerkstelligt werden können.** Wieweit dies gelingt, zeigt die Fig 4, in der die ausgezogenen Kurven für *Pb*, *Zn*, *Sn*, *Fe* gerechnet, die eingetragenen Punkte beobachtet wurden. Die Übereinstimmung kann wohl eine gute genannt werden.

Um zu zeigen, daß an der Sekundärstrahlungserzeugung nur die härtesten der inhomogenen Primärstrahlen beteiligt sind, wurden diese innerhalb der Kugel K durch 3,6 cm Blei gefiltert und J_1 und J_2 (Gl. 1a u. 2a) wie oben gemessen. Durch das Bleifilter wird, wie aus den späteren Daten erfolgt, die weiche Primärkomponente auf 0,6 Proz., die harte auf 14 Proz., die Gesamtintensität auf 8 Proz. ihres Anfangswertes geschwächt. Je nach ihrer Abstammung muß die Sekundärstrahlung um den entsprechenden Betrag abnehmen. Man sieht aus der untersten Kurve der Fig. 4, daß die der Annahme c) gemäß auf 14 Proz. verminderten Rechnungsresultate für Blei mit den beobachteten Werten gut übereinstimmen.

Tabelle IV.

	ϱ	N	μ	K	k^1	k^1/ϱ
Pb	11,3	80	0,545	0,540	0,296	0,0261
Sn	7,3	50	0,291	0,876	0,255	0,0349
Zn	7,1	30	0,327	0,908	0,297	0,0418
Cu	8,9	29	0,399	0,951	0,379	0,0426
Ni	8,8	28	0,402	0,960	0,386	0,0439
Fe	7,8	26	0,356	0,942	0,335	0,0430

§ 13. Tabelle IV enthält die für jedes Element zur Berechnung benutzten und aus ihr gefundenen Zahlenwerte: Die Dichte ϱ, die Atomnummer N, den Absorptionskoeffizienten der harten Primärstrahlung*) μ, sowie die Konstanten K und k, die nach Gl. 6 definiert sind durch

$$K \sim \frac{k E_0}{2\mu}; \; k \backsim k' = K\mu .$$

Dabei ist durch das Zeichen $\sim$ angedeutet, daß nicht Energien selbst, sondern die ihnen proportionalen Ionisationsströme gemessen wurden.

*) Die Rechnungen wurden durchgeführt vor den endgültigen Absorptionsmessungen, daher weichen die Werte etwas ab von den am Schluß der Arbeit gegebenen.

k'/ϱ, eine dem Massenstrahlungskoeffizienten proportionale Größe, nimmt angenähert linear zu mit absteigender Atomnummer (vgl. Fig. 5).

In der gewiß guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment möge aber kein besonderer Beweis für die Richtigkeit der gemachten Annahmen gesehen werden. Dazu sind diese mit zu vielen anscheinend gut fundierten Beobachtungsdaten, die ungleichförmige Härte- und Intensitätsverteilung betreffend, in Widerspruch. Es soll

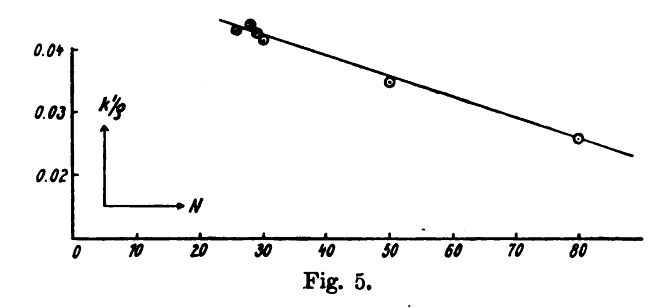


Fig. 5.

der hier eingeschlagene Weg, der von der bisher üblichen Darstellung, wonach die Sekundärstrahlung vorwiegend in der Richtung der primären auftritt, abweicht, nur ein Versuch sein, den Übergang zu der den tatsächlichen Verhältnissen voll entsprechenden Beschreibung zu erleichtern. Doch wird zur Erreichung dieses Zieles erst ein eingehendes Experimentalstudium die Voraussetzungen schaffen müssen.

VI. Die Inhomogenität der Primärstrahlung.

§ 14. Die in Fig. 3 wiedergegebenen Absorptionskurven sind wegen der dicken Gefäßwände, die viel von der weichen Strahlung absorbieren, noch nicht geeignet zu einer genaueren Analyse. Die in diesem und in den nächsten Paragraphen zu besprechenden Versuche wurden daher mit Anordnung II, Fig. 1, deren Wirkungsweise bereits im § 11 eingehend besprochen wurde, vorgenommen. Einige Versuche mögen zunächst den sog. Härtungseffekt augenfällig machen. Es wurde der Absorptionskoeffizient in Aluminium bestimmt, wobei die Strahlung innerhalb der Kugel *K* durch eingelegte Bleischeibchen gefiltert wurde. Für jedes Bleifilter — ihre Dicke wurde von 0,0 bis 4,2 cm gesteigert — wurden vier Punkte der Absorptionskurve bei 0,2, 4,6 cm *Al* gemessen. Fig. 6 enthält die Logarithmen der beobachteten Stromwerte — durch additive Konstanten voneinander getrennt — als Funktion der Absorberdicke aufgetragen. Zusammengehörige Punkte ordnen sich

wegen der geringen Dichte von Aluminium trotz der Inhomogenität auf Geraden an, deren unterste der Filterdicke Null, deren oberste der Dicke 4,2 entspricht.

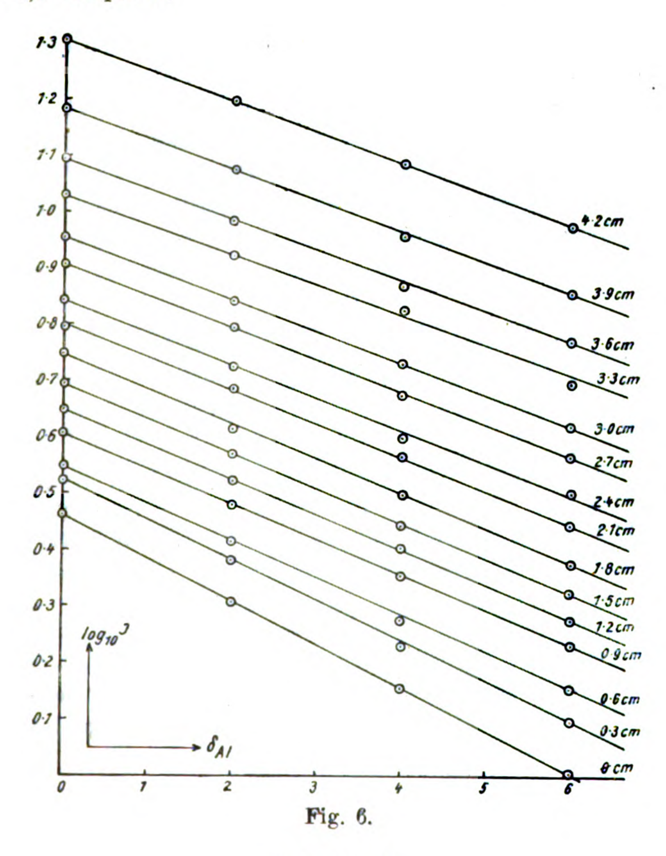


Fig. 6.

Tabelle V.

Filter Pb	μ_{Al}	b/J_0	Filter Pb	μ_{Al}	b/J_0	Filter Pb	μ_{Al}	b/J_0
0 cm	0,176 cm^{-1}	0,415	1,5	0,145	0,142	3,0	0,129	0,037
0,3	0,165	0,328	1,8	0,143	0,116	3,3	0,125	0,033
0,6	0,153	0,283	2,1	0,137	0,076	3,6	0,126	0,011
0,9	0,144	0,184	2,4	0,135	0,065	3,9	0,126	0,001
1,2	0,142	0,146	2,7	0,131	0,058	4,2	0,125	0,000

Die aus der Neigung gerechneten Absorptionskoeffizienten nehmen mit zunehmender Filterdicke zuerst schnell, dann langsamer ab und

bleiben von *Pb* = 3,3 cm an konstant. (Tab. V, Sp. 2, 5, 7.) Diese Bleistärke genügt demnach, um die weiche γ-Strahlung praktisch abzuschneiden.

In der einschlägigen Literatur findet sich mehrfach die Behauptung (vgl. z. B. Russell[30]), daß das Auftreten der Härtungserscheinung an gewisse Kombinationen der Atomgewichte von Filter und Absorber geknüpft sei. Daß das nicht der Fall ist, zeigt Tabelle VI; sie enthält die Resultate, wenn einerseits *Al* als Absorber und *Pb*, *Fe*, *Al* als Filter und andererseits, wenn *Fe* als Filter und *Pb*, *Fe*, *Al* als Absorber verwendet wurden. In allen Fällen tritt, wenn auch quantitativ verschieden, Härtung ein.

Tabelle VI.

Filter	Absorber	Filter	Absorber	Filter	Absorber	Filter	Absorber		
Pb	*Al*; μ	*Fe*	*Al*; μ	*Al*	*Al*; μ	*Fe*	*Pb*	*Fe*	*Al*
0 cm	0,177	0 cm	0,177	0 cm	0,177	0,5 cm	0,758	0,500	0,175
0,6	0,155	1	0,163	1	0,173	1,5	0,787	0,479	0,166
1,2	0,148	2	0,159	2	0,170	2,5	0,676	0,477	0,154
1,8	0,141	3	0,129	3	0,162	3,5	0,666	0,433	0,154

§ 15. Faßt man nun diese Härtungserscheinung als eine Folge der Inhomogenität der Primärstrahlen auf, so muß sie sich zahlenmäßig darstellen lassen, wenn die Absorption für jede Strahlenkomponente im Filter bekannt ist. Versteht man unter a und b diejenige Intensität dieser Komponenten, mit der sie nach Verlassen des Filters den Absorber erreichen, so gilt

$$\text{für die Absorberdicke Null} \quad J_0 = a + b, \qquad \text{für die Absorberdicke x} \quad J = a e^{-\mu_1 x} + b e^{-\mu_2 x}. \tag{9}$$

Der für eine homogene Strahlung durch $-\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx}$ definierte und so berechnete Absorptionskoeffizient ist bei inhomogener Strahlung nicht konstant, sondern gemäß

$$-\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx} = \frac{\mu_1 a e^{-\mu_1 x} + \mu_2 b e^{-\mu_2 x}}{J}$$

mit veränderlicher Absorberdicke variabel. Ist aber, wie z. B. bei *Al* in Fig. 6, die Krümmung so klein, daß über nicht zu große Dicken Gerade gelegt werden können, so wird

$$\mu = -\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx} = \left[-\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx}\right]_{x=0} = \frac{\mu_1 a + \mu_2 b}{J_0} = \mu_1 + \frac{b}{J_0}(\mu_2 - \mu_1) \quad (10)$$

d. h., die aus der Neigung der Geraden (d. i. Neigung im Ursprung) gerechneten Absorptionskoeffizienten μ variieren mit b, bzw. mit der Filterstärke und müssen als Funktion von $\frac{b}{J_0}$ aufgetragen sich in eine Gerade einordnen, deren Anfangsordinate (μ_1) und Neigung ($\mu_2 - \mu_1$) die wahren Absorptionskoeffizienten in Aluminium ergeben. In stärker absorbierenden Materalien als Al wird man wegen der geforderten kleinen Schichtdicken besser nur zwei Stromwerte: J_0 für $x = 0$ und J_δ für $x = \delta$ möglichst genau bestimmen und erhält durch Division der beiden Gln. 9:

$$\frac{J_\delta}{J_0} = e^{-\mu_1 x} + \frac{b}{J_0}\left(e^{-\mu_2 x} - e^{-\mu_1 x}\right). \quad (11)$$

Wieder gibt $\frac{J_\delta}{J_0}$ als Funktion von $\frac{b}{J_0}$ aufgetragen eine Gerade, die mit der Neigung $(e^{-\mu_2 x} - e^{-\mu_1 x})$ die Ordinatenachse in $e^{-\mu_1 x}$ schneidet und daraus μ_1 und μ_2 berechnen läßt.

§ 16. Um diese Beziehungen zu prüfen, benötigt man den Absorptionsverlauf der γ-Strahlung im Filtermaterial, als welches hier fast durchgängig Blei benutzt wurde. Zu diesem Zweck wurden mehrmals Absorptionskurven in Pb aufgenommen und graphisch nach dem üblichen Verfahren zerlegt, wie dies an einem Beispiel Fig. 7 zeigt. Übereinstimmend mit den Angaben der Tabelle V gehen die logarithmisch aufgetragenen, um eine additive Konstante vergrößerten Stromwerte (I) erst nach einer Bleidicke von 3,5 cm in eine Gerade über; aus dieser wurden für den Anfangsverlauf die entsprechenden Ordinaten interpoliert und deren Numeri von den beobachteten Zahlen subtrahiert. Die Logarithmen dieser Differenzen liegen, abgesehen vom ersten Punkt, auf der Geraden II, und man erhält:

$$\mu_1 = 0{,}543 \text{ cm}^{-1}; \; \mu_2 = 1{,}43 \text{ cm}^{-1}; \; \frac{a_0}{b_0} = 1{,}30;$$

eine unabhängig davon erfolgte zweite Aufnahme und Zerlegung ergab

$$\mu_1 = 0{,}546 \text{ cm}^{-1}; \; \mu_2 = 1{,}41 \text{ cm}^{-1}; \; \frac{a_0}{b_0} = 1{,}24.$$

Mit Hilfe dieser Daten kann zu jedem beobachteten $J_0 = a + b$ das zugehörige b aus einer entsprechend angefertigten Interpolationskurve bestimmt werden. Auf diese Art wurden z. B. die in Tab. V, Sp. 3, 6, 9,

angegebenen Zahlen erhalten. Trägt man diese, und zwar μ als Ordinate, $\frac{b}{J_0}$ als Abszisse, wie in Fig 8 auf, so erhält man tatsächlich in Bestätigung der Gleichung 10, die ihrerseits eine Konsequenz der gemachten

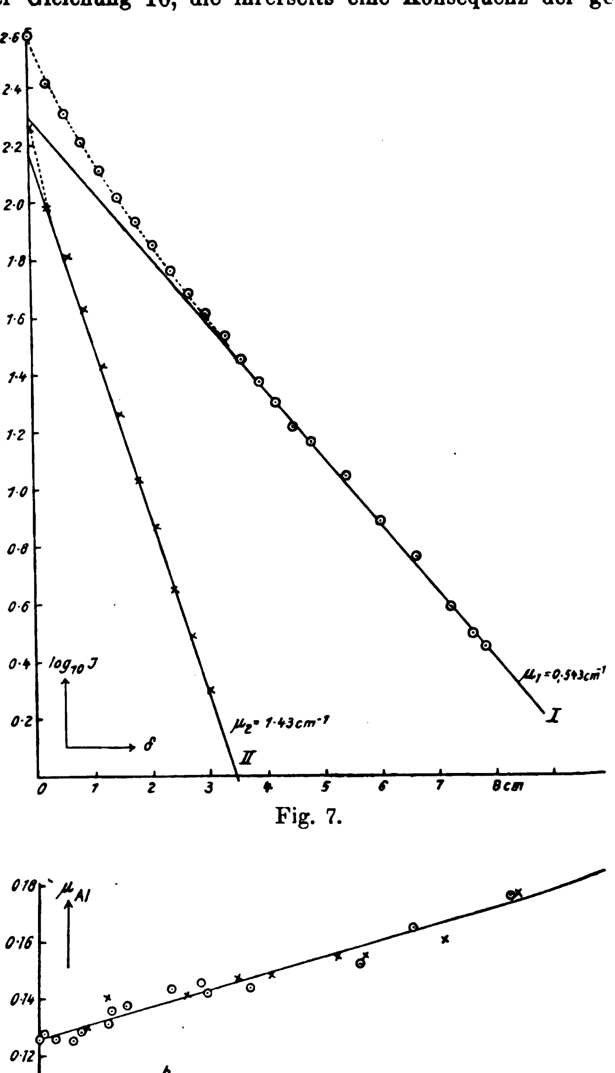


Fig. 7.

Fig. 8.

Annahme über die Inhomogenität darstellt, eine Gerade. Die mit Kreuzen bezeichneten Punkte wurden aus ähnlichen, hier nicht näher besprochenen Messungen erhalten. Man sieht aber aus der Figur, daß die Beobachtungen noch nicht die wünschenswerte Genauigkeit besitzen. Die Ursache dafür liegt größtenteils darin, daß die Filter, um vor jeder Störung sicher zu sein, innerhalb der Kugel K in den Strahlenweg gebracht wurden, bei welcher Manipulation doch durch Umlagerungen des Ra-Pulvers kleine Intensitätsänderungen eintreten können, die die Vergleichbarkeit der Messungen stören. Diese Vorsichtsmaßregel wurde nun fallen gelassen und die Filter außerhalb der Kugel (vgl. II, Fig. 1) aufgestellt. Immerhin bedarf es, da in der gewählten Darstellungsweise der Einzelmessung hohes Gewicht zukommt, sehr sorgfältiger Strombestimmungen.

§ 17. Damit ist zweierlei erreicht. Erstens ist der berüchtigte Härtungseffekt quantitativ und qualitativ wohl einwandfrei auf die Inhomogenität der verwendeten γ-Strahlung zurückgeführt und zweitens ist eine experimentelle Methode gewonnen, die es gestattet die zwei Absorptionskoeffizienten μ_1 und μ_2 auch aus relativ dünnen Absorberschichten zu bestimmen, sofern sie nur einmal für ein bestimmtes, als Filter zu benutzendes Material (in unserm Falle Blei) bekannt sind. Dadurch ist man imstande auch solche Substanzen zur Beobachtung heranzuziehen, für die eine Beschaffung von Quantitäten, wie sie das gewöhnliche Verfahren benötigt, unmöglich wäre. Weiter ist der nicht zu unterschätzende Vorteil damit verbunden, daß man gleichzeitig mit den großen Schichtdicken die Messung an kleinen Ionisationsströmen vermeidet, bei denen die unvermeidlichen Bestimmungfehler und spontanen Änderungen der natürlichen Zerstreuung großen Einfluß bekommen und ein genaues Resultat illusorisch machen.

Bei den endgültigen Messungen (§ 21) wurden J_0 und J_δ für sechs bis neun verschiedene Filterdicken, die von 0,3 bis 1,8 cm gesteigert wurden, bestimmt. Jeder Wert J_0 oder J_δ ist ein Mittel aus 10 Einzelmessungen; über die dabei erreichte Präzision orientiert ein Blick auf Fig. 9, in der entsprechend Gl. 11 $\frac{J_\delta}{J_0}$ als Ordinate, $\frac{b}{J_0}$ als Abszisse aufgetragen ist, und zwar für die Substanzen Pb, Sn, Hg, Zn, Cu, Fe, Al, S, die in Rücksicht auf die spätere Tabelle VIII herausgegriffen sind. Die ausgezogenen Geraden sind durchweg aus Gl. 9 nach der Methode der kleinsten Qnadrate gerechnet; der Zweck dabei war nur der, das ganze Beobachtungsmaterial gleichartig, unbeeinflußt durch Subjektivität, zu verwerten. An sich wäre die Berechnungsart nicht

am Platz, da nicht die direkt beobachteten Größen J_0 und J_δ, vielmehr J_δ, a und b benutzt werden; und weiter die Fehlerquadratsumme zum Minimum gemacht wird nicht für die gesuchten Größen μ_1 und μ_2, sondern für ihre Funktionen $e^{-\mu_1 \delta}$ und $e^{-\mu_2 \delta}$. Doch fällt diese Inkorrektheit praktisch nicht ins Gewicht gegenüber dem erzielten Vorteil der Einheitlichkeit.

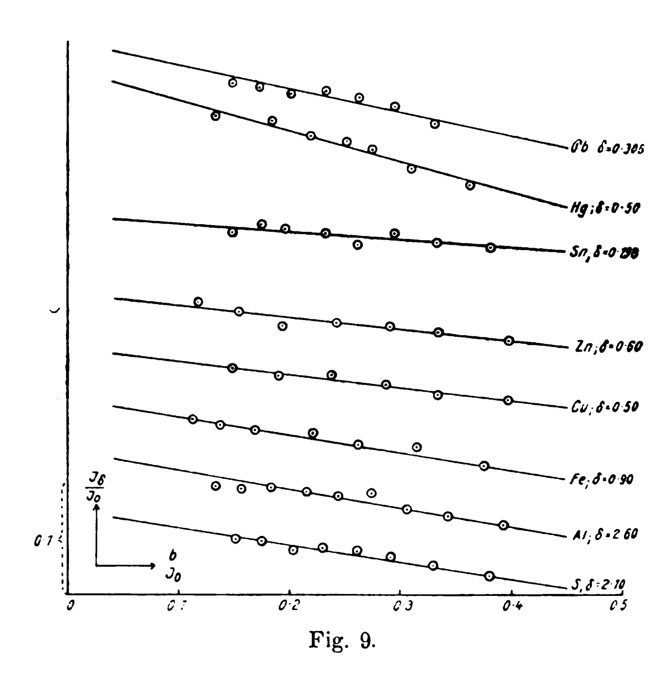


Fig. 9.

Tabelle VII.

δ	$J\delta$	$J'\delta$	δ	$J\delta$	$J'\delta$	δ	$J\delta$	$J'\delta$
0	4,636	4,397	3,0	1,119	1,138	6,0	0,332	0,334
0,3	3,926	3,821	3,3	0,995	1,014	6,3	0,301	0,300
0,6	3,359	3,312	3,6	0,860	0,885	6,6	0,267	0,267
0,9	2,913	2,875	3,9	0,782	0,775	6,9	0,238	0,237
1,2	2,523	2,517	4,2	0,680	0,687	7,2	0,204	0,213
1,5	2,197	2,197	4,5	0,619	0,611	7,5	0,188	0,189
1,8	1,892	1,920	4,8	0,535	0,540	7,8	0,170	0,167
2,1	1,688	1,678	5,1	0,481	0,478	8,1	0,151	0,149
2,4	1,485	1,473	5,4	0.425	0,427	8,4	0,135	0,134
2,7	1,278	1,296	5,7	0,372	0,377	8,7	0,119	0,120

§ 18. Eine Probe für die Richtigkeit des geschilderten Verfahrens liegt darin, daß die mit der Filtermethode erhaltenen Absorptionskoeffizienten zusammen mit dem aus der Bleikurve bekannten Komponentenverhältnis $\frac{a_0}{b_0}$ imstande sein müssen, jede (ohne Filterung) über größere Schichtdicken beobachtete Absorptionskurve zu befriedigen. Tabelle VII enthält ein Beispiel für Eisen; $J\delta$ ist beobachtet, $J'\delta$ gerechnet nach Gl. 9 mit den aus § 16 und der Fig. 9 gegebenen Konstanten:

$$\frac{a_0}{b_0} = 1{,}30 \quad \mu_1 = 0{,}356 \quad \mu_2 = 0{,}632 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Absolutwerte a und b sind dem letzten Kurventeil angepaßt. Die Übereinstimmung zwischen $J\delta$ und $J'\delta$ ist, abgesehen von den ersten Werten, sehr gut. Gleich befriedigende Resultate ergaben analoge Versuche an *C*, *Al* und *Zn*, doch ist bei allen, ebenso wie dies in Tab. VII und an der Bleikurve II der Fig. 7 zu bemerken ist, eine Anfangsabweichung vorhanden, welche auf eine dritte Komponente, die nach wenigen Millimetern *Pb* absorbiert ist, schließen läßt.

§ 19. Zur Feststellung dieses Sachverhalts wurde die Anfangsabsorption in einigen dieser Substanzen nochmals genauestens durchgemessen und die Differenz $J\delta - J'\delta$ gebildet. Die Logarithmen dieser Differenzen sind in Fig. 10 in Abhängigkeit von der Schicht-

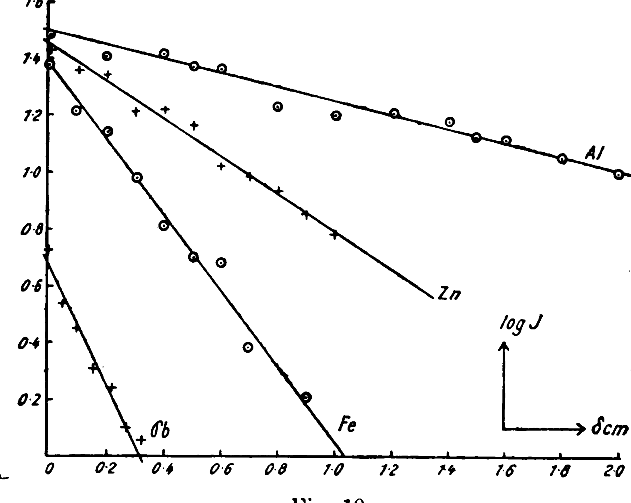


Fig. 10.

dicke gezeichnet. Da die Intensität dieser weichen γ-Strahlung klein ist und alle Beobachtungsfehler in dieser Darstellung auf sie überwälzt werden, läßt die Genauigkeit zu wünschen übrig. Immerhin ist die Linearität zu erkennen und man erhält als Absorptionskoeffizienten μ_3 die Werte:

	Pb	*Zn*	*Fe*	*Al*
$\mu_3 =$	4,6	1,44	3,0	0,57 cm^{-1}.

Das Intensitätsverhältnis der drei Komponenten K_1, K_2, K_3, deren Absorptionskoeffizienten in *Al* gefunden wurden, zu: $\mu_1 = 0{,}127$; $\mu_2 = 0{,}23$; $\mu_3 = 0{,}57\ cm^{-1}$ ergibt sich in der benutzten Versuchsanordnung angenähert zu

$$K_1 : K_2 : K_3 = 8 : 6 : 1\,.$$

§ 20. Es handelt sich nun darum, die Provenienz dieser drei Strahlungen festzustellen; vor allem die der relativ durchdringenden und kräftigen Komponente K_2 deren Vorhandensein neu ist. Leider gelingt es nicht, in meiner Versuchsanordnung reines *RaC* zu verwenden, da die so erhältlichen Stromstärken viel zu klein sind. Unter Verzicht auf quantitativ verwertbare Resultate mußte zu Strahlenkegeln mit großem Öffnungswinkel übergegangen werden. Die plattenförmige Elektrode eines „auf den Kopf gestellten“ Wulfschen Elektrometers tauchte in ein zylindrisches Ionisationsgefäß von 13 cm Höhe und 20 cm Durchmesser, dessen Grundplatte auf einer 0,6 cm dicken Bleibasis stand; dadurch waren β-Strahlen und der überwiegende Teil der weichen γ-Strahlung K_3 ausgeschaltet. 4 cm darunter war das Präparat derart in *Pb* montiert, daß seine Strahlung, abgesehen von dem etwa 65^0 betragenden Raumwinkel zur Ionisierungskammer, allseitig durch 6 bis 10 cm Blei geschützt war. In den Strahlengang wurden *Pb*-Platten bis zur Dicke von 2,6 cm eingeschaltet und so der Absorptionsverlauf geprüft; wegen der mitgemessenen Sekundärstrahlung ist derselbe gefälscht, doch sollte sich qualitativ ein Unterschied ergeben je nach der Zusammensetzung der Primärstrahlung. Verglichen wurde die Strahlung einer auf *Pt*-Blech nach bekannter Methode abgeschlagenen Menge *Ra C* mit einem schwachen *Ra*-Standard-Präparat, in dem alle Zerfallsprodukte im Gleichgewicht standen. Die Kontrollmessungen an *Ra C* ergaben dessen Reinheit durch die vollkommen exponentiell verlaufende zeitliche Abfallskurve mit der daraus gerechneten Abklingungskonstanten 0,0355 min^{-1}.

Der Verlauf der Absorption war nun sowohl bei *Ra C* als bei *Ra* genau der gleiche, und zwar ergab er, trotz des großen Öffnungswinkels,

logarithmisch aufgetragen vollkommen parallele Gerade; als Mittel aus einer größeren Zahl von Einzelversuchen wurden die folgenden, nur zu relativen Betrachtungen verwendbaren Absorptionskoeffizienten erhalten

$$Ra;\ \mu_{Pb} = 0{,}654 \qquad Ra\,C:\ \mu_{Pb} = 0{,}650\,.$$

Die beiden harten Komponenten, die bei dieser Anordnung (der exponentielle Absorptionsverlauf ist, vgl. § 9, kein Gegenbeweis) jedenfalls zur Messung kommen, müssen demnach, da durch die Abtrennung aller andern Zerfallsglieder qualitativ nichts geändert wurde, von *Ra C* ausgehen.

Über K_3 sagt dieser Versuch nichts aus, doch ist dieses durch die oben mitgeteilten Zahlenwerte genügend charakterisiert. Moseley und Makower[21]) geben den Absorptionskoeffizienten der härtesten Strahlung von *RaB* in *Pb* zwischen 4 und 6 cm^{-1} an; in *Al* ist er nach Rutherford und Richardson[16]) gleich 0,51 cm^{-1}; beides in Übereinstimmung mit den Zahlen des vorigen Paragraphen. I. Szmidt[22]) findet, daß sich die Energie der harten γ-Strahlung von *RaB* zu der Gesamtstrahlung von *Ra C* verhält, wie 45:639, also 7,1 Proz. derselben betrage. Nach § 19 ergibt sich das analoge Verhältnis hier zu 1 : 14, das sind 7,15 Proz. Da kann wohl kein Zweifel sein, daß K_3 der harten γ-Strahlung von *RaB* entspricht*).

Was K_1 und K_2 betrifft, so fällt die Analogie auf, daß auch Rutherford und Andrade[23]) bei ihren Spektralaufnahmen der harten γ-Strahlung außer mehreren schwachen zwei starke Linien erhalten haben von denen der einen die Wellenlänge $\lambda_1 = 0{,}099 \cdot 10^{-8}$ cm, der anderen (eine Doppellinie) die mittlere Wellenlänge $\lambda_2 = 0{,}164 \cdot 10^{-8}$ cm zukommt. Allerdings wäre das Stärkeverhältnis verkehrt, da die weichere Strahlung dort die stärkere Linie und hier den schwächeren Strom gibt. Doch bildet das kein wesentliches Bedenken, da photographische und Ionisierungs-Intensitäten nicht miteinander vergleichbar sind. Schwerer wiegt der folgende Einwand: Trägt man sich nach dem Vorgange M. Siegbahns[24]) die Logarithmen der Massenabsorption $\frac{\mu}{\varrho}$, die die charakteristischen Strahlen verschiedener Elemente in Aluminium erleiden[25]), als Funktion des Logarithmus der Wellenlänge dieser Strahlung auf, so erhält man lineare Abhängigkeit. Unter der Voraussetzung,

*) Dagegen differiert μ_{Pb} sehr von dem bei Hess und Lawson[10]) angegebenen Werte 1,93 cm^{-1}, der viel näher an jener Zahl liegt, die hier K_2 zugeschrieben wird.

daß diese auf die hohen Frequenzen der γ-Strahlung extrapolierbar ist, und letztere in *Al* keine selektive Absorption erfährt, lassen sich daraus die zu den beobachteten Absorptionskonstanten gehörigen Wellenlängen ermitteln. Man erhält so:

$$K_1 \ldots \lambda_1 = 0{,}139, \quad K_2 \ldots \lambda_2 = 0{,}174, \quad K_3 \ldots \lambda_3 = 0{,}240 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Ein Vergleich mit den Rutherfordschen Angaben zeigt, daß K_2 recht gut mit der starken Doppellinie identisch sein kann, während die Übereinstimmung der kürzeren Wellenlänge für K_1 schlecht ist. Doch kann dies auf die Mangelhaftigkeit obiger Voraussetzungen zu schieben sein.

Nach M. Siegbahn[26]) kann die Wellenlänge $0{,}164 \cdot 10^{-8}$ mit den α-Linien der *K*-Serie sowohl von *Pb*, als von *Bi* identisch sein. In Rücksicht auf die Isotopie des *Ra C* mit *Bi*, wird man nicht in Zweifel sein, daß man es mit einer charakteristischen *Bi*-Strahlung zu tun hat, die von der härteren γ-Type in *Ra C* ausgelöst wird. Woher die letztere stammt, kann vorläufig nicht entschieden werden; man könnte an die „Beschleunigungs"-Strahlung der β-Partikel denken.

VII. Die Absorptionsmessungen.

§ 21. Mit der Versuchsanordnung II, Fig. 1 und nach den in den §§ 7 11, 16, 17 erläuterten Prinzipien wurden in 30 chemischen Elementen und einigen Flüssigkeiten die Absorptionskoeffizienten μ_1 und μ_2 der γ-Strahlung von *Ra C* bestimmt. Die hauptsächlichsten Versuchsbedingungen seien kurz zusammengestellt: 1. Vermeidung jeglicher den Absorber umgehenden Sekundärstrahlung aus der Umgebung. 2. Vermeidung der vom Absorber stammenden Sekundärstrahlung. 3. Filtermethode, also Messung an dünnen Absorberschichten. 4. Nahezu paralleles Primärstrahlenbündel definierten Querschnittes. 5. Anwendung eines Magnetfeldes zur Entfernung primärer und sekundärer β-Strahlen. 6. Dünnwandige Ionisierungskammer. 7. Genaue Bestimmung der natürlichen Zerstreuung.

Zunächst seien die Resultate im Vergleich mit denen anderer Autoren besprochen; Tab. VIII enthält die Zahlenangaben. Die obigen Versuchsbedingungen sind nach Ansicht des Verfassers notwendig und hinreichend, um eindeutige Ergebnisse zu erzielen; doch wurden sie bisher nicht eingehalten, so daß im allgemeinen Zahlen für μ erhalten wurden, die einerseits je nach der Filterung zwischen μ_1 und μ_2 liegen, andrerseits je nach den Versuchsbedingungen durch Sekundärstrahlung gefälscht sind. Am wenigsten übersichtlich sind in dieser

Beziehung die Beobachtungen von Allen[27]), bei denen gegen die Bedingungen 1, 2, 4, 5 verstoßen wurde; der Einfluß der störenden Faktoren läßt sich kaum qualitativ verfolgen und die stellenweise Übereinstimmung der Resultate halte ich für zufällig. (Zeile 3.) Die Versuche von Soddy und Russell[11, 13, 14]), insbesondere die mit der Halbkugelanordnung angestellten, sind eher diskutierbar, obwohl auch hier

Tabelle VIII.

Beobachter	*Pb*	*Hg*	*Zn*	*Cu*	*Fe*	*S*	*Al*
1. Hess und Lawson .	0,535	0,636		0,349			
2. Brommer		0,641					
3. Allen	0,554	0,621		0,333	0,262	0,079	
4. Soddy und Russell	0,495	0,642	0,278	0,351	0,304	0,078	0,111
5. Wigger beob. . .	0,241	0,283	0,141	0,191	0,159	0,040	0,054
5. Wigger korrig. . .	0,555	0,652	0,325	0,440	0,366	0,092	0,124
6. Kohlrausch . . .	0,535	0,621	0,327	0,397	0,356	0,091	0,127

die Nichtbeachtung von Vorschrift 1 den Überblick erschwert. Ihre Messungen wurden bereits in § 9 ausführlich besprochen; infolge der nicht ausgeschalteten Sekundärstrahlung vom Absorber sind, wie Tab. VIII, Zeile 4 zeigt, die Angaben für μ durchschnittlich um 12 Proz. zu klein. Hierher gehören auch die Messungen Russells[28]) an Quecksilber ($\mu_{Hg} = 0,595$). Brommer[7]) sowie Hess und Lawson[9, 10]) umgeben das Präparat allseitig mit dem Absorber. Dadurch ist die Umgebungs-Strahlung zwar immer im gleichen Maß geschwächt, wie die direkte Strahlung, doch ist naturgemäß die Versuchsbedingung 2 nicht erfüllt. Man kann nach dieser Methode — wenn die Sekundärstrahlung nicht an sich, wie bei den schweren Elementen, schwach ist — erst dann richtige Resultate bekommen, wenn der Absorber die Sättigungsdicke für die Sekundärstrahlung erreicht hat. Man vergleiche die Störungen die Hess und Lawson bei Kupfer erhalten haben. Den gestellten experimentellen Anforderungen kommt am nächsten die Versuchsanordnung von Wigger[29]), der zwar die Absorber direkt auf das Ionisationsgefäß auflegt, dieses aber so lange (105 cm) dimensioniert, daß die Primärstrahlrichtung erheblich vor allen andern ausgezeichnet ist. Die γ-Strahlen werden zuerst durch 2,8 cm *Pb* gefiltert, so daß vorwiegend an K_1 gemessen wird. Leider ist ihm bei der Auswertung seiner Resultate ein Rechenfehler unterlaufen, und seine Absorptionskoeffizienten sind um ein Vielfaches zu klein ausgefallen. Soddy und Russell vermuten, daß er den Blindversuch-Strom nicht in Rechnung

gezogen habe. Diese Annahme ist leider ohne Nachprüfung allgemein akzeptiert und das sorgfältig beobachtete Zahlenmaterial als wertlos angesehen worden. Da nun Wigger überall in seinen Tabellen ausdrücklich erwähnt, daß er $\frac{1}{t} - \frac{1}{T}$ bildet, wobei t der Meßzeit mit, T ohne Präparat entspricht, scheint mir obige Vermutung unrichtig. Viel näherliegend ist der Verdacht, daß er mit Briggschen Logarithmen gerechnet und nachher vergessen hat, auf natürliche zurückzugehen, d. h. mit $\frac{1}{\log e} = 2{,}303$ zu multiplizieren. Und in der Tat erhält man durch diese nachträgliche Korrektion an den von ihm angegebenen Werten (Zeile 5) fast durchweg Zahlen, die sich wegen der angenäherten Gleichheit der experimentellen Anlage mit den hier gefundenen decken*).

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist in den Annalen **52**, 709, 1917 eine Arbeit von B. Keetman erschienen, die sich ebenfalls mit der Absorption der γ-Strahlung befaßt. Auch hier sind die Versuchsbedingungen 1) und 2) nicht oder nur unvollständig erfüllt. Ich halte es für zwecklos den dabei auftretenden verwickelten Absorptionserscheinungen im einzelnen nachzugehen.' Man versuche doch nur einmal eine frei brennende starke Lichtquelle (Bogenlampe) in einem Zimmer mit weißgetünchten, also reflektierenden Wänden zu photometrieren. Es ist selbstverständlich, daß sich der scheinbare Extinktionskoeffizient einer großen zwischengeschalteten Rauchglasplatte mit der Plattengröße und mit ihrer jeweiligen Stellung ändert, je nachdem das Photometer mehr vor der Reflexionsstrahlung der Wände, oder die Wände mehr vor der direkten Strahlung der Lichtquelle geschützt werden. Nun ändere man noch das Reflexionsvermögen der Zimmerwände von Ort zu Ort, lasse die Glasplatte eine kräftige Fluoreszenzstrahlung aussenden und die Farben verschieden absorbieren. Daß man dann Resultate erhält, die sich als Härtung, „Verweichung", Beeinflussung durch schräge Strahlung und ähnliches deuten lassen, ist nicht verwunderlich; im Gegenteil, ein eindeutiges Resultat wäre überraschend. Positive Folgerungen aus derart unübersichtlichen Versuchen zu ziehen, ist gefährlich. —

§ 22. In Tabelle IX sind die hier erhaltenen (mit kleinsten

*) Der Gleichförmigkeit halber sind für Blei die Zahlen angegeben, die aus den Beobachtungen der Fig. 9 erhalten wurden, obwohl ich den nicht nach der Filtermethode gewonnenen Wert $\mu_{Pb} = 0{,}544$ für richtiger halte. Ebenso ist der Wert μ_{Hg}, wie Fig. 11 zeigt, etwas zu klein.

Tabelle IX.

	Form	A	N	ϱ	ϱ'	n	δ	μ'_1	μ'_2	$\frac{\mu'_1}{\varrho'}$	$\frac{\mu'_2}{\varrho'}$	μ_1	μ_2
C	Graphit, gepreßt	12	6	1,8	1,78	9	3,60	0,0871	0,1548	0,0489	0,0870	0,087	0,153
Na	gezogen	23	11	0,97	∾	8	2,50	0,0449	0,0833	0,0463	0,0859	0,045	0,083
Mg	Blech	24,3	12	1,74	1,69	8	1,43	0,0808	0,1470	0,0478	0,0870	0,083	0,151
Al	„	27,1	13	2,70	2,72	9	2,60	0,1270	0,2303	0,0467	0,0848	0,126	0,229
P	gepreßt *)	31,0	15	2,20	1,62	7	1,32	0,0804	0,1460	0,0496	0,0901	0,109	0,198
S	gegossen	32,1	16	2,0	2,00	8	2,10	0,0914	0,1905	0,0458	0,0965	0,091	0,193
	gepreßt				1,69	8	1,86	0,0732	0,1653				
K	gegossen	39,1	19	0,86	0,87	7	2,10	0,0466	0,0743	0,0559	0,0772	0,048	0,066
	„					6	1,80	0,0516	0,0601				
Ca	*	40,1	20	1,55	1,67	7	1,54	0,0767	0,1138	0,0466	0,0719	0,077	0,111
						7	1,54	0,0790	0,1261				
Fe	Blech	55,8	26	7,9	7,90	8	0,90	0,3562	0,6316	0,0451	0,0799	0,356	0,632
Co	„	59,0	27	8,6	8,75	7	0,103	0,4040	0,6623	0,0461	0,0756	0,396	0,650
Ni	„	58,7	28	8,8	8,95	6	0,614	0,4055	0,7820	0,0463	0,0851	0,408	0,749
	„					8	0,552	0,4235	0,7413				
Cu	„	63,6	29	8,9	8,93	6	0,500	0,3966	0,7030	0,0444	0,0787	0,395	0,700
Zn	„	65,4	30	7,1	7,21	6	0,600	0,3270	0,5739	0,0453	0,0796	0,322	0,565
As	*	75,0	33	5,72	5,80	8	0,835	0,2535	0,4898	0,0437	0,0844	0,250	0,483
Se	gegossen	79,2	34	4,8	4,27	8	0,645	0,1870	0,3165	0,0431	0,0816	0,207	0,392
	„					7	0,381	0,1808	0,3800				
Zr	gepreßt *)	90,6	40	6,4	3,87	7	0,137	0,1590	0,3790	0,0411	0,0980	0,263	0,627
Nb	„ *)	93,5	41	7,1	3,41	8	0,177	0,1453	0,3156	0,0426	0,0925	0,303	0,657
Mo	gehämmert	96,0	42	9,0	7,43	8	0,542	0,3076	0.7160	0,0414	0,0964	0,373	0,867
Ag	Blech	107,9	47	10,5	∾	7	0,610	0,4505	0,9861	0,0429	0,0939	0,451	0,986
Cd	gegossen	112,4	48	8,6	8,67	8	0,410	0,3533	0,8450	0,0407	0,0975	0,350	0,838
Sn	Blech	118,7	50	7,28	7,30	8	0,198	0,3016	0,7180	0,0411	0,0946	0,299	0,689
	„					8	0,303	0,3190	0,6481				
	„					8	0,400	0,3016	0,7041				
	„					8	0,501	0,2782	0,6901				
Sb	*	120,2	51	6,6	6,64	8	1,21	0,2837	0,6120	0,0412	0,0974	0,272	0,643
						7	0,685	0,2636	0,6810				
Te	gepreßt	127,5	52	6,25	5,20	8	0,542	0,2157	0,3973	0,0426	0,0776	0,266	0,485
	„					8	0,652	0,2274	0,4073				
M	gehämmert *)	184,0	74	19,1	11,6	7	0,415	0,5164	1,367	0,0445	0,1178	0,850	2,25
Au	Blech	197,2	79	19,3	∾	7	0,640	0,9010	2,303	0,0470	0,1194	0,901	2,30
Hg	flüssig	200,6	80	13,7	∾	8	0,50	0,6210	1,729	0,0453	0,1262	0,621	1,73
Pb	Blech	207,2	82	11,3	11,34	7	0,306	0,5352	1,496	0,0472	0,1318	0,533	1,49
Bi	gegossen	208,0	83	9,8	9,41	8	0,264	0,3550	1,678	0,0392	0,1666	0,383	1,63
	„				9,78	8	0,376	0,3985	1,514				

*) zu *P*: roter Phosphor.
„ *Ca*: aus einem elektrolytisch gewonnenen Stück (Kahlbaum) geschnitten.
„ *As* und *Sb*: aus natürlich vorkommenden Stücken gefeilt.
„ *Zr* und *Nb*: schwach oxydhaltig.
„ *Mo* und *M*: lufthaltig, daher erniedrigtes ϱ; ebenso bei den gepreßten Substanzen.

Quadraten aus den Beobachtungen gerechneten) Absorptionskoeffizienten zusammengestellt. Angegeben sind bei jedem Absorber die angewendete Form (gegossene, gepreßte, käufliche Bleche usw.) Atomgewicht A, Atomnummer N, Dichte des Elements ρ, gemessene Dichte ρ', Zahl n der zur Berechnung benutzten Beobachtungspunkte, Absorberdicke δ; ferner die der Dichte ρ' entsprechenden Absorptionskoeffizienten μ_1' und μ_2', die Absorption der Masseneinheit $\frac{\mu_1'}{\rho'}$ und $\frac{\mu_2'}{\rho'}$ und die daraus gerechneten μ_1, μ_2 des Elements der Dichte ρ. Letzteres ist den Tabellen in Landolt-Börnstein (1912) entnommen. ρ', die „scheinbare" Dichte, unterscheidet sich von ρ wesentlich nur bei den gepreßten und gehämmerten Substanzen wegen Lufteinschlusses. Für einige Materialien wurde teils wegen des abweichenden Ergebnisses, teils wegen äußerer Störungen (z. B. Inkonstanz von N. Z., das meist vor und nach jeder Beobachtungsserie kontrolliert wurde) die Beobachtung wiederholt, so für *S*, *K*, *Ca*, *Ni*, *Se*, *Sb*, *Te*, *Bi*. Die vier an verschiedenen dicken Zinnblechen vorgenommenen, sonst identischen Versuchsreihen lassen den Fehler des Resultats zu 5,6 Proz. für μ_1 und 4,3 Proz. für μ_2 berechnen. Im Mittel wird man den Angaben für μ eine Genauigkeit von rund 5 Proz. zusprechen können, ein, wie die Regelmäßigkeit der Fig. 11 zeigt, eher zu ungünstiges Urteil. Fehler in der Dicken- und Dichtenbestimmung kommen dagegen kaum in Betracht.

Tabelle X.

Substanz	ρ'	μ_1'	μ_2'	$\frac{\mu_1'}{\rho'}$	$\frac{\mu_2'}{\rho'}$
Äther	0,710	0,0406	0,0595	0,0572	0,0837
Terpentin	0,784	0,0406	0,0874	0,0518	0,1114
Wasser	1,0	0,0549	0,0998	0,0549	0,0999
Glyzerin	1,246	0,0672	0,1174	0,0540	0,0950
Chloroform	1,480	0,0630	0,1505	0,0426	0,1017
Bromoform	2,836	0,1179	0,2612	0,0416	0,0920

Die Resultate von Messungen an Flüssigkeiten enthält Tabelle X; diese waren in — ursprünglich für optische Versuche bestimmte — Absorptionsröhren gefüllt, deren Durchmesser 3 cm, deren Länge (Absorberdicke) 2 cm betrug. Die Flüssigkeitschichte war beiderseits durch zwei je 0,236 cm dicke Glasplatten abgeschlossen; zwei gleich beschaffene Glasplatten wurden bei der J_0-Messung in den Strahlengang gestellt.

§ 23. In Fig. 11 sind die Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu_1}{\varrho}$, $\frac{\mu_2}{\varrho}$, als Funktion der Atomnummern N, graphisch dargestellt. In erster Annäherung bleibt die Absorption der härteren Strahlung $\frac{\mu_1}{\varrho}$ konstant während sie bei der weicheren $\frac{\mu_2}{\varrho}$ mit der Atomnummer, bzw., da dies das allgemeine Aussehen der Kurve nicht ändert, mit dem Atomgewicht wächst. In beiden Fällen nimmt also die Absorption pro Atom $\left(\frac{\mu A}{\varrho}\right)$ mit dem Gewicht des Atoms zu, und zwar bei II stärker wie bei I.

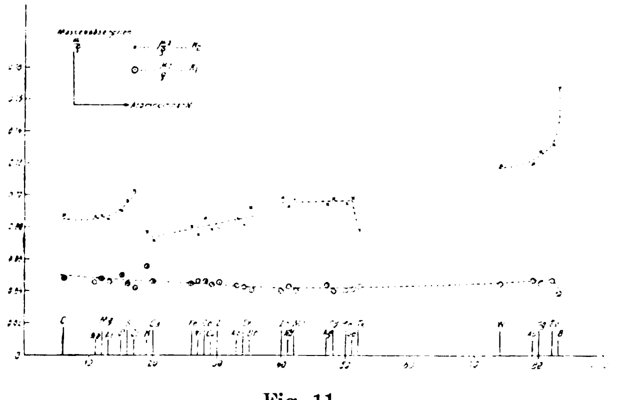


Fig. 11.

Überraschend ist bei II das Verhalten der leichteren Elemente *C* bis *Cl*, da bisher im allgemeinen ein solcher Einfluß der niederen Atomgewichte auf die Absorption nicht bemerkt wurde. Größere Abweichungen, die die Fehlergrenzen übersteigen, liegen in Kurve I vor nur bei *K* und *Bi*, in Kurve II bei *Te*. Alle drei Werte sind aus Doppelmessungen gewonnen; während man bei *K*, wo die Einzelwerte aus unbekannten Ursachen schlecht übereinstimmen, auch dem Mittelwert kein großes Vertrauen entgegenbringen wird, scheinen — nur nach der Meßpräzision geurteilt — die Abweichungen bei *Bi* und *Te* reell zu sein.

In Fig. 11 sind für *Cl* und *Br* die an Chloroform und Bromoform (Tab. 11) erhaltenen Zahlen eingetragen. Die Messungen dieser Tabelle zeigen nämlich deutlich die bekannte Tatsache, daß die Absorption eine additive Eigenschaft ist. Der ziemlich konstante Wert,

den die Beobachtungen an Äther, Wasser, Terpentin und Glyzerin ergaben, und der im Mittel

$$\frac{\mu_1}{\varrho} = 0{,}054; \frac{\mu_2}{\varrho} = 0{,}098$$

beträgt, ändert sich sprunghaft, sowie es sich um eine Verbindung handelt, in der ein Element mit höherem Atomgewicht und geändertem Wert für $\frac{\mu}{\varrho}$ dominiert. Wegen des geringen Einflusses der leichten aber stärker absorbierenden H- und C-Atome auf den Gesamtwert wurden daher die Messungen an $HCCl_3$ und $HCBr_3$ als für Cl und Br gültig angesehen.

Bei der Diskussion der Fig. 11 werde von der Annahme ausgegangen, daß K_2 eine von K_1 in $Ra\,C$ ausgelöste und diesem bzw. Bi charakteristische Strahlung sei. Nach der bisherigen Erfahrung an Röntgenstrahlung, die die Gültigkeit der Stokesschen Regel betreffs der größeren Wellenlänge erregter Fluoreszenzstrahlung erwiesen hat, würde man erwarten, daß eine von Bi stammende Strahlung nicht imstande ist, neuerlich in Bi Sekundärstrahlung zu erregen und daher in diesem Element ein Absorptionsminimum haben müßte. Das ist nicht der Fall, im Gegenteil wird K_2 in Bi am stärksten von allen gemessenen Elementen absorbiert. Dies kann, die Richtigkeit der obigen Annahme vorausgesetzt, zweierlei Ursachen haben. Entweder gilt die Stokessche Regel für so kleine Wellenlängen nicht mehr, oder aber, es wird der Mehraufwand an Energie, der sich in der hohen Absorption bei den schweren Elementen zeigt, nicht für die Auslösung einer sekundären Wellenstrahlung verwendet. Das letztere scheint mir insofern wahrscheinlicher, als sich aus anderen Versuchen (vgl. z. B. § 13 und Lit.-Nachw. Nr. 18) ergeben hat, daß die sekundäre γ-Strahlung — entgegengesetzt dem Gang der Absorption in Kurve II, Fig. 11 — mit abnehmendem Atomgewicht zunimmt; daß dagegen die sekundäre β-Strahlung wächst mit steigendem Atomgewicht. Es würde sonach die stärkere Absorption in II zur Aussendung sekundärer Elektronen, die nicht von sekundärer γ-Strahlung begleitet ist, benutzt werden. Damit stimmt auch der weitere Umstand, daß nach den Ergebnissen des Kap. IV die auftretende sekundäre γ-Strahlung von K_1 herzurühren scheint. Wie immer es sei, jedenfalls ist das Verhalten von K_2 bezüglich seiner Absorption abnormal. Das gleiche gilt von K_1, denn eine derartige Unempfindlichkeit des Absorptionskoeffizienten gegen die Atomstruktur des Absorbers kommt, meines Wissens, nur bei diesen kürzesten Wellenlängen vor. Es ist daher auch nicht möglich, wie in

Aussicht genommen war, aus dieser so schwach ausgesprochenen Abhängigkeit Rückschlüsse auf den Ursprung der Strahlung K_1 zu ziehen; es ist somit den letzten Worten des § 20 nichts hinzuzufügen.

VIII. Zusammenfassung.

§ 24. Zweck der Untersuchung war, Klarkeit zu bringen über die vielen Widersprüche und Unstimmigkeiten, die die bisherigen Beobachtungen in bezug auf die Absorption der harten γ-Strahlung erbracht hatten. Die experimentelle Durcharbeitung des gesamten Erscheinungsgebietes hat ergeben:

Die unter normalen Verhältnissen zur Wirkung kommende γ-Strahlung von Radium, die gewöhnlich als die „harte" Strahlung bezeichnet wird, setzt sich aus drei Komponenten K_1, K_2, K_3, zusammen, deren Intensitätsverhältnis in der benutzten Apparatur, gemessen an Ionisierungsenergie, angenähert wie 8 : 6 : 1 ist. Die Absorptionskoeffizienten in Al ergeben sich zu:

$$\mu_1 = 0{,}127; \ \mu_2 = 0{,}230; \ \mu_3 = 0{,}57 \ \text{cm}^{-1}.$$

K_3 entspricht der bekannten härtesten γ-Type von RaB, ist durch mehrere Millimeter Pb vollkommen absorbiert und sei im folgenden nicht weiter berücksichtigt. K_1 und K_2 stammen von RaC; entsprechend den obigen Werten von μ kommen ihnen — normale (§ 20) Verhältnisse vorausgesetzt — die Wellenlängen $\lambda_1 = 0{,}139$, $\lambda_2 = 0{,}174 \cdot 10^{-8}$ cm zu. K_2 ist als eine von K_1 in RaC ausgelöste charakteristische Strahlung, bzw. als α-Linie der K-Serie von Wismut anzusprechen, während der Ursprung von K_1 unbekannt ist.

Infolge der Inhomogenität der Primärstrahlung erfolgt die Absorption eines parallelen γ-Bündels erst dann nach einem einfachen Exponentialgesetz, wenn die weiche Komponente gänzlich absorbiert ist Solange dies nicht der Fall ist, wird der Absorptionskoeffizient des Strahlengemisches scheinbar kleiner, die Strahlung durchschnittlich härter. In diesem Sinne härtet jedes als Filter benutztes Material M_1 die Strahlung für jedes (gleiches oder verschiedenes) als Absorber verwendetes Material M_2. Die Größe dieser Härtung hängt von der Schichtdicke des Filters und seinem Absorptionsvermögen für die K_2-Strahlung ab; sein Atomgewicht hat keinen unmittelbaren Einfluß. Diese „Härtungserscheinung" wird zu einem Verfahren ausgearbeitet, mit dessen Hilfe die Absorptionskoeffizienten von K_1 und K_2 auch aus relativ dünnen Absorberschichten ($\delta < 1$ cm) bestimmt werden können.

Richtige Absorptionskurven werden nur bei Ausschluß der harten

Sekundärstrahlung erhalten. Wird diese mitgemessen, so bekommt man Kurven, die den von Soddy und Russell gewonnenen gleichen, in denen der Einfluß der Inhomogenität mehr oder weniger kompensiert und somit eine homogene Primärstrahlung vorgetäuscht wird. Der Integraleffekt, den die sekundäre harte Strahlung im Halbraum jenseits des Absorbers verursacht, wurde berechnet unter den vereinfachenden, aber den tatsächlichen Verhältnissen jedenfalls nahekommenden Annahmen: Ihre Dichte und Härte sind im betrachteten Halbraum konstant; sie werden durch die härteste $\gamma(K_1)$-Strahlung ausgelöst und sind gleich durchdringend wie diese. Das Rechnungsresultat steht mit der Beobachtung in sehr gutem Einklang. Es ergibt sich, daß das Sekundärstrahlungsvermögen der Massen-Einheit mit wachsendem Atomgewicht abnimmt.

Von der Anschauung ausgehend, daß jede nicht in der Ursprungsrichtung auftretende Strahlungsenergie als durch Absorption verloren anzusehen ist, hat die Versuchsanordnung folgende grundsätzliche Bedingungen zu erfüllen:

a) Ausschluß aller, den Absorber umgehenden, Sekundärstrahlung aus der Umgebung.

b) Ausschluß aller vom Absorber ausgehenden Sekundärstrahlung. Dazu kommen als fallweise Vorschriften:

c) Zur Vereinfachung der Berechnung sowie zur praktischen Durchführung der Bedingungen a und b: Verwendung paralleler Primärstrahlen.

d) Bei dünnwandiger Ionisierungskammer: Verwendung eines Magnetfeldes zur Entfernung der β-Strahlung.

Die Absorptionsmessung in 30 chemischen Elementen ergab angenäherte Konstanz der Massenabsorption $\frac{\mu_1}{\varrho}$ für K_1, und Ansteigen von $\frac{\mu_2}{\varrho}$ für K_2 mit zunehmender Atomnummer. Während erstere um 15 Proz. variiert entsprechend verkleinertem $\frac{\mu_1}{\varrho}$ für die mittleren Atomnummern 35 bis 55, wächst $\frac{\mu_2}{\varrho}$ für die schweren Elemente (Bi) fast auf das Doppelte des Wertes bei den leichten (Al). Die Meßgenauigkeit beträgt rund 5 Proz. Es besteht kein Grund, wie dies öfters geschehen ist, einem Element bezüglich der Absorption eine Ausnahmestellung zuzuschreiben, bzw. sie in Klassen einzuteilen.

Wien, Institut für Radiumforschung, 18. Juli 1917.

(Eingegangen 21. Juli 1917.)

Der Begriff des chemischen Elementes und die Erscheinung der Isotopie. (Nachtrag.)

Von **K. Fajans.**

In einer unter obigem Titel erschienenen Abhandlung[1]) habe ich unter anderem zu zeigen versucht, daß die von einigen Forschern befürwortete Betrachtung der Isotope als dasselbe Element mit dem Hauptmerkmal der bisherigen von Boyle stammenden Elementdefinition — mit der Unzerlegbarkeit — unvereinbar ist. Betreffend den letzten der zu diesem Zwecke angeführten Beweisgründe[2]) sind mir einige briefliche und mündliche Äußerungen zugegangen, aus denen ich ersehe, daß dieser Beweisgrund nicht klar genug die mit ihm verfolgte Absicht ausdrückte. Ich möchte deshalb statt dem dort erwähnten „Schmelzversuch" folgendes wohl überzeugenderes Beispiel anführen.

Da die Isotope (z. B. die verschiedenen Bleiarten) bisweilen getrennt in der Natur vorkommen, kann man leicht ein inniges mechanisches Gemenge zweier Isotope (oder ihrer entsprechenden Verbindungen) herstellen, ja es ist auch sehr wohl denkbar, daß man zwei Isotope in festem Zustande mechanisch vermengt in der Natur vorfinden wird. Weder mit dem besten Mikroskop noch spektralanalytisch würde man hier eine Heterogenität entdecken können und müßte vom Standpunkte der Betrachtung der Isotope als dasselbe Element ein solches Gemenge offenbar als aus einem Element bestehend ansehen. Und doch kann man ein solches Gemenge leicht in zwei verschiedene Stoffe zerlegen: Da die Dichten der Isotope (und höchstwahrscheinlich auch die ihrer Verbindungen) verschieden sind, könnte man durch Anwendung von Flüssigkeiten entsprechender Dichte oder durch Schlemmen die Trennung bewirken. „Das Kriterium der Unzerlegbarkeit versagt in diesem Falle also auch dann, wenn wir die allereinfachsten Zerlegungsmethoden des Chemikers in Betracht ziehen"[3]).

Man könnte vielleicht gegen die Beweiskraft dieses Beispieles einwenden, daß man auf ähnliche Weise auch ein Gemisch der allotropen Modifikationen eines Elementes, die im allgemeinen verschiedene Dichten haben, zerlegen kann. Einem solchen Einwand ist eigentlich bereits durch das in meiner Arbeit auf Seite 317 Gesagte begegnet worden.

1) Dieses Jahrbuch **14**, 314, 1917.

2) A. a. O. S. 331 letzter Absatz, beginnend mit den Worten: „Denken wir uns nämlich" usw.

3) A. a. O. S. 332.

Da jedoch die betr. Ausführungen nicht im Zusammenhang mit der jetzt diskutierten Frage vorgebracht wurden, so sei hier auf folgendes hingewiesen. Wir betrachten ein Gemisch von allotropen Formen als aus einem Element bestehend, weil sie ineinander umwandelbar sind, mit andern Elementen identische Verbindungen ergeben und deshalb denselben Bestandteil (dasselbe Element) der Stoffe vorstellen. Da aber ein Gemisch von allotropen Modifikationen in den allermeisten Fällen in die Komponenten zerlegt werden kann, müßte man, wie in meiner Arbeit bereits hervorgehoben wurde [1]), jeder auf dem Kriterium der Unzerlegbarkeit aufgebauten Elementdefinition den Satz beifügen: „Elementare Stoffe, die mit anderen Elementen die gleichen Verbindungen ergeben, sind allotrope Formen desselben Elementes.“ Für die Isotope gelten diese Beziehungen nicht, da ihre Atome verschieden sind, und deshalb läßt sich keine Parallele zwischen den beiden Fällen ziehen.

Es soll nicht bestritten werden, daß sowohl der „Schmelzversuch“ der Abhandlung, als auch das oben angeführte Beispiel nicht viel mehr feststellen als die Tatsache, daß die Isotope in der Natur getrennt voneinander vorkommen. Aber eben diese Tatsache erlaubt es nicht, ein Gemisch von Isotopen vom Standpunkte der Boyleschen Definition als ein Element aufzufassen. Denn das Kriterium der Unzerlegbarkeit ist aus dem Grunde in die Elementdefinition aufgenommen worden, weil man zur Entscheidung der Frage, ob man es mit einem zusammengesetzten Gebilde oder mit einem „Element“ zu tun hat, in den allermeisten Fällen zu Zerlegungsversuchen greifen muß. Liefert uns aber die Natur zwei verschiedene Stoffe bereits in getrenntem Zustande, so ist es selbstverständlich, daß ihr Gemisch, sei es homogen oder heterogen, ein zusammengesetztes Gebilde vorstellt und kein Element ist.

Im übrigen möchte ich erwähnen, daß ich auf den diskutierten Punkt meiner Arbeit nur deshalb ein gewisses Gewicht lege, weil mir das frühere, insbesondere aber das jetzt angeführte analoge Beispiel sehr geeignet zu sein scheint, um meine Behauptung zu bekräftigen, daß man Isotope nicht als dasselbe Element betrachten darf, falls man das Kriterium der Unzerlegbarkeit in der Elementdefinition beibehalten will. Strebt man eine scharfe Definition an, so werden wohl bereits die diesem Punkt in der Arbeit vorangehenden Ausführungen auf S. 330—31 genügen, um diese meine Behauptung zu stützen.

1) S. 312, Fußnote 1.

München, Chemisches Laboratorium des Staates, Januar 1918.

(Eingegangen 28. Januar 1918.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

H. J. van der Bijl, Note on the ionizing potential of metallic vapors. Phys. Rev. **9**, 173—175, 1917.

F. M. Bishop, Ionization potentials in hydrogen, nitrogen and nitrous oxide. Phys. Rev. **9**, 567, 1917.

K. T. Compton, Theory of ionization by partially elastic collisions. Phys. Rev. **10**, 80—81, 1917.

K. T. Compton and **L. W. Roß,** The passage of photo-electrons through metals. Phys. Rev. **9**, 558—559, 1917.

C. Dorno, Erfahrungen mit photoelektrischen Zellen. Phys. Ztschr. **18**, 381—388, 1917.

M. Ernst, Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle. 29 S. Diss. München 1917.

A. E. Hennings, The energy of emission of photo-electrons from film-coated and non-homogenous surfaces: a theoretical study. Phys. Rev. **10**, 78, 1917.

W. Hüttemann, Über die Emission von Elektronen und positiven Ionen an glühenden Drähten. Ann. d. Phys. **52**, 816—818, 1917.

S. Karrer, Tolmans transformation equatious, the photoelectric effect and radiation pressure. Phys. Rev. **9**, 290—291, 1917.

J. Kunz, On photoelectric photometry. Phys. Rev. **9**, 175—196, 1917.

J. C. Mc Lennan, On the ionization potentials of vapors and gases. Phys. Rev. **10**, 84—87, 1917.

F. Podszus, Widerstände einiger reiner Isolatoren bei hohen Temperaturen, Thermionenströme und Dissoziation. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 231—238, 1917.

W. del Regno, La corrente termo-ionica nelle comuni lampade ad incandescenza. Lincei Rend. **26**, 110—116, 1917.

O. W. Richardson, Remarks on a paper by Mr. E. R. Stoekle entitled: Thermionic currents from molybdenum. Phys. Rev. **9**, 500—501, 1917.

A. Righi, Sur l'ionisation par les rayons X en champ magnétique. C. R. **164**, 938—940, 1917.

A. Righi, Sulla ionizzazione prodotta dai raggi X nel campo magnetico. Cim. **12**, 241—266, 1916.

P. E. Sabine, Photoelectric potentials in the Schumann region of the spectrum. Phys. Rev. **9**, 93—94, 1917.

P. E. Sabine, Photoelectric potentials for extremely short wave-lengths. Phys. Rev. **9**, 210—219, 1917.

F. Sanford, A note on the relation between ionizing potentials and atomic charges. Phys. Rev. **9**, 575, 1917.

R. Seeliger, Über das Sättigungspotential von Zylinderkondensatoren. Phys. Ztschr. **18**, 326—330, 1917.

J. T. Tate, The passage of low speed electrons through mercury vapor and the ionizing potential of mercury vapor. Phys. Rev. **10**, 81—83, 1917.

E. M. Wellisch, The motion of ions and electrons through gases. Phil. Mag. **34**, 33—66, 1917.

W. Wilson, The complete photoelectric emission from the alloy of sodium and potassium. Proc. Roy. Soc. London **93**, 359—372, 1917.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

H. D. Arnold, So-called „ionization" pressure of the corona discharge. Phys. Rev. **9**, 93, 1917.

J. W. Davis, *A. C.* and *D. C.* corona in hydrogen. Phys. Rev. **9**, 255 bis 256, 1917.

E. Freda et **N. Mortara,** Sulla caratteristica dell' arco cantante nei regimi cui corrispondono diverse emissioni spettrali. Lincei Rend. **25**, 438—445, 1916; **26**, 116—122, 1917.

J. Ch. Ghosh, The discharge potentials of ions on heated electrodes. I. Journ. Phys. Chem. **21**, 426—432, 1917.

J. E. Ives, On the so-called magnetic rays of Righi; electrical oscillations in Geissler tubes, and the periodic interruption of spark discharges. Phys. Rev. **9**, 349—370, 1917.

G. M. J. Mc Kay and **C. V. Ferguson,** Tungsten electrode loss in the hydrogen arc. Phys. Rev. **9**, 573—574, 1917.

G. P. Luckey, The tungsten arc under pressure. Phys. Rev. **9**, 129—137, 1917.

C. A. Skinner, Electrode polarization in gases. Phys. Rev. **9**, 314—324, 1917.

C. A. Skinner, Polarization at the cathode in a highly ionized gas. Phys. Rev. **9**, 97—112, 1917.

C. A. Skinner, Polarization at the cathode in oxygen. Phys. Rev. **10**, 76—77, 1917.

R. Wright, „Spark-lengths" in various gases and vapours. Journ. Chem. Soc. London **111**, 643—649, 1917.

J. Zeleny, The electrical discharge from points. Phys. Rev. **9**, 562—563, 1917.

3. Elektrische Strahlen.

A. Becker, Über eine mathematische Darstellung des Geschwindigkeitsverlustes der Kathodenstrahlen in Materie. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 4. Abh., 17 S.

J. M. Benade, Elastic impact of electrons with helium atoms. Phys. Rev. **10**, 76—78, 1917.

J. Koenigsberger, Über die Streuungsabsorption von Kanalstrahlen. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917.

A. F. Kovarik, New method for counting the alpha and the beta particles. Phys. Rev. **9**, 567—568, 1917.

E. Mühlestein, Traces des rayons α sur plaques sensibles. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 63—66, 1917.

L. Vegard, Bericht über die neueren Untersuchungen am Nordlicht. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 383—465, 1917.

G. Wendt, Spektralanalytische Untersuchungen an Kanalstrahlen von Kohlenstoff, Silizium und Bor. Ann. d. Phys. **52**, 761—774, 1917.

H. Th. Wolff, Theoretische Betrachtungen über den Ursprung der schnellsten β-Strahlen. Ann. d. Phys. **52**, 631—648, 1917.

M. Wolfke, Eine Solarisationsmethode zur Messung der Zerstreuung der Kanalstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **19**, 111—115, 1917.

M. Wolfke, Über eine neue Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 479—483, 1917.

4. Die Ionen in Metallen.

C. Benedicks, L'effet thermoélectrique par étranglement. C. R. **165**, 391—394, 1917.

C. Benedicks, Über die Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 470—487, 1917.

P. W. Bridgman, Theoretical considerations on the nature of metallic resistance, with especial regard to the pressure effects. Phys. Rev. **9**, 269—289, 1917.

T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substances in light. Phys. Rev. **9**, 305—310, 1917.

U. Crudeli, Sulla distribuzione della corrente elettrica in una lamina metallica immersa in un campo magnetico. Lincei Rend. **26**, 47—48, 1917.

E. Freda, Sulla variazione di resistenza elettrica di un conduttore sottoposto all' azione di un campo magnetico. Cim. **12**, 177—193, 1916; Lincei Rend. **25**, 104—109, 142—149, 1916.

O. Hartleb, Quantitative Untersuchungen über den Thomsoneffekt an glühenden Drähten. 72 S. Diss. Gießen 1917.

T. Heurlinger, Über eine in metallisch leitenden Kristallen zu erwartende elektrische Nachwirkung. Phys. Ztschr. **18**, 345—347, 1917.

E. H. Kennard and **E. O. Dieterich,** An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide. Phys. Rev. **9**, 58—63, 1917.

K. Lichtenecker, Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 466—470, 1917.

M. la Rosa, L'effetto termoelettrico nella coppia carbone-platino. Cim. **12**, 284—301, 1916.

R. C. Tolman and **T. Stewart,** The mass of the electric carrier in copper, silver and aluminium. Phys. Rev. **9**, 164—167, 1917.

5. Ionisation in Elektrolyten.

C. G. Fink, Chemical composition versus electrical conductivity. Chem. News **115**, 136—137, 1917.

M. van Laer, Contribution à l'étude des phénomènes de migration électrolytique. Electrolyse des solutions mixtes de sels alcalins. Journ. chim. phys. **15**, 154—163, 1917.

J. H. Mathews and **A. J. Johnson,** Electrical conductivity of several salts in pyridine. Journ. Phys. Chem. **21**, 294—310, 1917.

E. Newbery, The hydration of ions and metal overvoltage. Journ. Chem. Soc. **111**, 470—489, 1917.

St. Procopiu, Sur la concentration des électrolytes au voisinage des électrodes. C. R. **164**, 725—727, 1917.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

C. F. Burgess, Characteristics of small dry cells. Electrician **79**, 786 bis 787, 1917.

K. T. Compton, Temperature coefficient of contact potential. A rejoinder. Phys. Rev. **9**, 78—79, 1917.

L. Décombe, Influence de la température sur les phénomènes électrocapillaires. C. R. **164**, 808—811, 1917.

A. L. Fitch, Counter electromotive force in the aluminium rectifier. Phys. Rev. **9**, 15—28, 1917.

P. Günther, Einige Studien zum elektromotorischen Verhalten des Bleies. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 197—199, 1917.

H. R. Kruyt, Current potentials of electrolytic solutions. Proc. Amsterdam **19**, 1021—1028, 1917.

N. E. Loomis, C. N. Myers and **S. F. Acree,** Potential of the hydrogen electrode at different pressures. Journ. Phys. Chem. **21**, 334—337, 1917.

F. S. Mortimer and **J. N. Pearce,** Electromotive forces and electrode potentials in pure and mixed solvents. II. Journ. Phys. Chem. **21**, 275—293, 1917.

E. Newbery, The hydration of ions and metal overvoltage. Journ. Chem. Soc. **111**, 470—489, 1917.

E. Newbery, The theory of overvoltage. Mem. Manchester Phil. Soc. **60**, No. 11, 34 S. 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. C. Crehore, Some applications of the electromagnetic equations to matter, supposed to be constituted of positive and negative electrons. Phys. Rev. **9**, 445—479, 1917.

C. Davisson, The electromagnetic mass of the Parson magneton. Phys. Rev. **9**, 570—571, 1917.

P. Ehrenfest, Adiabatic invariants and the theory of quanta. Phil. Mag. **33**, 500—513, 1917.

K. Glitscher, Spektroskopischer Vergleich zwischen den Theorien des starren und des deformierbaren Elektrons. Ann. d. Phys. **52**, 608 bis 630, 1917.

A. Haas, Der positive Kern der Atome. Phys. Ztschr. **18**, 400—402, 1917.

K. F. Herzfeld, Weitere Bemerkungen zur Statistik des Bohrschen Modells. Phys. Ztschr. **18**, 389—391, 1917.

W. König, Der Streit um das Elektron. Die Naturwiss. **5**, 373—380, 1917.

M. v. Laue, Bandenspektrum und molekulare Quantendrehungen. Verh. d. D. phys. Ges. **19**, 130—138, 1917.

R. A. Millikan, A new determination of e, N and related constants. Phil. Mag. **34**, 1—30, 1917.

Rayleigh, The theory of anomalous dispersion. Phil. Mag. **33**, 496—499, 1917.

L. Silberstein, Molecular refractivity and atomic interaction. II. Phil. Mag. **33**, 521—533, 1917.

J. D. van der Waals jr., On the energy and the radius of the electron. Proc. Amsterdam **19**, 985—987, 1917.

G. W. Walker, The effective inertia of electrified systems moving with high speed. Proc. Roy. Soc. London **93**, 448—455, 1917.

D. L. Webster, The theory of electromagnetic mass of the Parson magneton and other non-spherical systems. Phys. Rev. **9**, 484—499, 1917.

D. L. Webster, The electromagnetic mass of the Parson magneton. Phys. Rev. **9**, 559—560, 1917.

D. L. Webster, Gyroscopic effects in the Parson magneton. Phys. Rev. **9**, 561, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

S. J. Barnett, The magnetisation of iron, nickel and cobalt by rotation and the nature of the magnetic molecule. Phys. Rev. **10**, 7—21, 1917.

R. Bown, Characteristics of iron in high-frequency magnetic fields. Electrician **79**, 109, 614—616, 1917.

L. W. Chubb and **T. Spooner,** Effect of direction of grain on magnetic properties of silicon sheet steels. Electrician **78**, 684—685, 1917.

G. Colonnetti et **A. Pozzo,** Le proprietà magnetiche degli acciai e la loro utilizzazione nell collaudo dei proietti. Lincei Rend. **25**, 639—642, 1916.

A. Quartaroli, Über die Beziehung zwischen dem Paramagnetismus der Verbindungen und dem Verbindungstypus. Gazz. chim. ital. **46**, 219—234, 1916.

A. W. Smith, The measurement of magnetic permeability. Phys. Phys. **9**, 414—418, 1917.

A. W. Smith, Time lay in magnetization. Phys. Rev. **9**, 419—424, 1917.

E. M. Terry, The magnetic properties of *Fe*, *Ni* and *Co* above the Curie point and Keesom's theory of magnetization. Phys. Rev. **9**, 255, 1917.

L. Vegard, Magnetische Momente im Atombau. Ann. d. Phys. **53**, 27—36, 1917.

N. H. Williams, Some effects of cross-magnetizing fields upon hysteresis. Phys. Rev. **9**, 339, 1917.

E. Wilson and **J. W. Nicholson,** On residual magnetism in relation to magnetic shilding. Proc. Roy. Soc. London **93**, 393—412, 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. W. L. Absalom, Studies of the ultra-violet transparency of certain coloured media. Phil. Mag. **33**, 450—455, 1917.

G. Le Bas, The molecular refractivities of certain elements and simple compounds. Chem. News **115**, 277—278, 1917.

F. Bates and **F. P. Phelps,** Natural and magnetic rotation at high temperatures. Phys. Rev. **10**, 90, 1917.

J. Formánek u. **J. Knop,** Über den Nachweis der Phenole auf spektroskopischem Wege. Zeitschr. f. anal. Chem. **56**, 273—298, 1917.

M. Goldschlag, Über die optischen Eigenschaften der Epidote. Tschermaks min. u. petr. Mitt. **34**, 23—60, 1915.

A. Hantzsch, Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption gelöster Stoffe. Chem. Ber. **50**, 1413—1421, 1917.

A. Hantzsch, Über die Konstitution der Karbonsäuren sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salzen und Ionen. Chem. Ber. **50**, 1422—1457, 1917.

J. Hartmann, Einige Regeln für den Gebrauch der empirischen Dispersionsformel und ihre Anwendung auf die Brechungsexponenten des Quarzes. Ztschr. f. Instrkde. **37**, 166—174, 1917.

E. O. Hulbert, Das Emissionsvermögen von Wolfram für kurze Wellenlängen. Journ. Franklin Inst. **182**, 615—696, 1916.

L. R. Ingersoll, Natural and magnetic rotatory dispersion in the infra-red spectrum. Phys. Rev. **9**, 257—268, 1917.

M. Kahanowicz, Una nuova determinazione della costante della legge di Stefan-Boltzmann. Cim. **13**, 142—167, 1917.

F. Kehrmann u. **St. Hempel,** Konstitution und Farbe. V. Chem. Ber. **50,** 856—872, 1917.

M. Kemp, Die ultraviolette Bandenabsorption einiger Biderivate des Benzols. 35 S. Bonn 1916.

W. Kossel, Über Valenztätigkeit und Lichtbrechung. Münchn. Ber. 1917, 127—129.

H. Ley u. **K. Ficken,** Isomerie und Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. (Über innere Komplexsalze. XV.) Chem. Ber. **50,** 1123—1137, 1917.

Massol et **Fauçon,** Absorption des radiations ultraviolettes par les dérivés iodés du méthane. C. R. **164,** 813—816, 1917.

W. H. H. Moll and **L. S. Ornstein,** Contributions to the research of liquid crystals. Proc. Amsterdam **19,** 1315—1321, 1917.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** The influence of water of crystallization upon the fluorescence and absorption spectra of uranyl nitrate. Phys. Rev. **9,** 113—126, 1917.

N. Pihlblad, Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle. (VI. Mitteilung.) Die Lichtabsorption molekularer und kolloider Schwefellösungen. Ztschr. f. phys. Chem. **92,** 471—495, 1917.

L. Puccianti, In risposta alla dott. Marya Kahanowicz. Sulla costante della legge di Stefan-Boltzmann. Lincei Rend. **26,** 12—14, 1917.

K. Schaefer u. **Fr. Hein,** Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **100,** 249—303, 1917.

Ch. H. Skinner, The optical properties of an isolated crystal of selenium. Phys. Rev. **9,** 148—150, 1917.

A. H. Stang, The infra-red absorption spectrum of naphthalene and of some of its mono-derivatives in solution. Phys. Rev. **9,** 542—553, 1917.

A. W. Stewart and **R. Wright,** Solvent effect and Beer's law. Journ. Chem. Soc. **111,** 183—187, 1917.

O. Tedone, Sulla teoria dei fenomeni luminosi nei mezzi cristallini uniassici. Nota I. Lincei Rend **25,** 8—18, 1917.

O. Tedone, Snlla teoria dei fenomeni luminosi nei mezzi cristallini uniassici. Nota II. Lincei Rend. **26,** 143—150, 1917.

L. B. Tuckermann jr. and **A. Q. Tool,** Optical constants by reflection measurements. Phys. Rev. **10,** 87, 1917.

A. G. Worthing, An attempt to detect a change in the emissive properties of platinum and of tungsten at incandescence with a change in the method of heating. Phys. Rev. **9,** 226—227, 1917.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. Mc Dougall, A. W. Steward and **R. Wright,** Phosphorescent zinc sulphide. Journ. Chem. Soc. London **111,** 663—683, 1917.

A. Imhof, Über das Wesen der Triboluminescenz. Phys. Ztschr. **18,** 374—380, 1917.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Teil I. Einleitung; Gang der Untersuchung; Theorie. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 5. Abh. 45 S.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Teil II. Messungen der Ausleuchtung und Tilgung. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 7. Abh. 33 S.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** On the phosphorescence of the uranyl salts. Phys. Rev. **9**, 292—304, 1917.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** The influence of water of crystallization upon the fluorescence and absorption spectra of uranyle nitrate. Phys. Rev. **9**, 113—126, 1917.

C. W. Waggoner, The cathodo-luminescence produced by certain triboluminescent salts of zinc. Phys. Rev. **9**, 175, 1917.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. D. Babcock and **Ch. E. St. John,** Elimination of pole effect from secondary standards of wave-length. Phys. Rev. **9**, 577, 1917.

R. J. Birge, A new theory concerning the mathematical structure of band series. Phys. Rev. **10**, 88—89, 1917.

Catalan, Contribution à l'étude du spectre du magnésium. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **14**, 584—596, 1916.

C. D. Child, Light produced by the recombination of ions. Phys. Rev. **9**, 1—14, 1917.

W. W. Coblentz, On the occurrence of harmonies in the infra-red absorption spectra of gases. Phys. Rev. **10**, 96—97, 1917.

P. Debye, Optische Absorptionsgrenzen. Phys. Ztschr. **18**, 428—429, 1917.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Europiums und eines bisher unbekannten, zwischen dem Europium und Samarium liegenden Elementes, des Eurosamariums. Wien. Ber. **126**, 473—531, 1917.

G. Gouy, Des effets des chocs moléculaires sur les spectres des gaz. C. R. **165**, 17—21, 1917.

G. Gouy, Sur les interférences à grande différence de marche. C. R. **165**, 88—92, 1912.

J. Hartmann, Ein ausgedehntes Absorptionsgebiet im Spektrum der Wasserstoffsterne. Phys. Ztschr. **18**, 429—432, 1917.

T. C. Hobb, The single lined and the many-lined spectrum of mercury. Phys. Rev. **9**, 371—377, 1917.

A. S. King, Experiments with the electric furnace on the anomalous dispersion of metallic vapors. Phys. Rev. **9**, 347—348, 1917.

A. S. King, The effect of oxygen on the production of band and line spectra in the electric furnace. Phys. Rev. **9**, 346, 1917.

A. S. King, Leading features of the electric furnace spectra of calcium, strontium, barium and magnesium. Phys. Rev. **9**, 576—577, 1917.

A. S. King and **E. Carter,** Experiments on the production of metallic spectra by cathode-luminescence. Phys. Rev. **9**, 94—95, 1917.

A. Krebs, Das Bogenspektrum des Kobalts, gemessen nach internationalen Normalen. 35 S. Bonn 1916.

M. v. Laue, Bandenspektrum und molekulare Quantendrehungen. Verh. d. D. phys. Ges. **19**, 130—138, 1917.

E. P. Lewis, Recent progress in spectroscopy. Nat. **99**, 115—118, 134—137, 1917.

Ch. F. Meyer, The wave-length of light from the spark which excites fluorescence in nitrogen. Phys. Rev. **10**, 91—92, 1917.

R. A. Millikan, Theoretical considerations relating to the single-lined and the many-lined spectrum of mercury. Phys. Rev. **9**, 378—382, 1917.

P. de Rubies, Nouvelles raies du chrome dans le spectre de l'arc. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **15**, 110—121, 1917.

R. J. Strutt, Spectroscopic observations on the active modification of nitrogen. V. Proc. Roy. Soc. London **93**, 254—266, 1917.

G. Wendt, Spektralanalytische Untersuchungen an Kanalstrahlen von Kohlenstoff, Silizium und Bor. Ann. d. Phys. **52**, 761—774, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

J. A. Anderson, A study of the Stark effect. Phys. Rev. **9**, 575—576, 1917.

F. Bates and **F. P. Phelps,** Natural and magnetic rotation at high temperatures. Phys. Rev. **10**, 90, 1917.

L. R. Ingersoll, Natural and magnetic rotatory dispersion in the infra-red spectrum. Phys. Rev. **9**, 257—268, 1917.

B. Pogány, Versuche über die Modifizierung des Faradayeffektes im Eisen in Anwesenheit nichtferromagnetischer Metalle. Phys. Ztschr. **18**, 422—423, 1917.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

S. J. Allen and **L. M. Alexander,** The effect of previous filtering upon the absorption coefficients of high frequency X-rays. Phys. Rev. **9**, 198—204, 1917.

T. E. v. Aurén, Notes on the absorption of X-rays. Phil. Mag. **33**, 471 bis 487, 1917.

F. C. Blake and **W. Duane,** On the measurement of „h" by means of X-rays. Phys. Rev. **9**, 568—569, 1917; **10**, 93—95, 1917.

F. C. Blake and **W. Duane,** The high frequency absorption bands of some of the elements. Phys. Rev. **10**, 98—100, 1917.

J. Brentano, Monochromateur pour rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 66—68, 1917.

A. H. Compton, The reflection coefficient of monocromatic X-rays from rock salt and calcite. Phys. Rev. **10**, 95—96, 1917.

A. H. Compton, The intensity of X-ray reflection and the distribution of the electrons in atoms. Phys. Rev. **9**, 29—57, 1917.

H. M. Dadourian, On the production of soft X-rays by slow moving electrons. Phys. Rev. **9**, 563, 1917.

B. Davis, Wave-length energy distribution in the continuous X-ray spectrum. Phys. Rev. **9**, 64—77, 1917.

P. Debye, Die Atomanordnung von Wolfram. Phys. Ztschr. **18**, 483 bis 488, 1917.

P. Debye u. P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. III. Phys. Ztschr. **18**, 291—301, 1917.

F. Dessauer, Über einen neuen Hochspannungstransformator und seine Anwendung zur Erzeugung durchdringungsfähiger Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges, **19**, 155—230, 1917.

R. Glocker, Die Meßmethoden der Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 302—315, 330—338, 1917.

W. S. Gorton, The mica X-ray spectrometer. A reply to Mr. Siegbahn. Phys. Rev. **9**, 127—128, 1917.

J. Ishiwara, Relations between the spectra of X-rays. Nat. **99**, 424, 1917.

G. W. C. Kaye, X-rays. 2. ed. 285 S. London, Longmans, Green and Co., 1917.

G. W. C. Kaye, The composition of the X-rays from various metals. Proc. Roy. Soc. London **93**, 427—442, 2917.

B. Keetman, Die Absorption der γ-Strahlen. Ann. d. Phys. **52**, 709 bis 735, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. III. Teil. Wien. Anz. 1917, 222—223.

N. Mortara, La caratteristica dinamica dei tubi per raggi X. Lincei Rend. **25**, 446—453, 1916.

A. Müller, Tube à rayons X pour recherches de laboratoire. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 220, 1917.

A. Righi, Sur l'ionisation par les rayons X en champ magnétique. C. R. **164**, 938—940, 1917.

A. Righi, Sulla ionizzazione prodotta dai raggi X nel campo magnetico. Cim. **12**, 241—266, 1916.

M. Siegbahn, Sur les spectres de haute fréquence. C. R. **165**, 59, 1917.

M. Siegbahn, Emissions- und Absorptionsspektren der Röntgenstrahlen. Die Naturwiss. **5**, 513—519, 528—532, 1917.

G. C. Trabacchi, Sull' impiego radiografico del cronometro di Benoist per la misura del potere penetrante dei raggi X. Lincei Rend. **25**, 453—455, 1916.

H. S. Uhler, Critical examination of the law of X-ray line spectra. Phys. Rev. **9**, 325—335, 1917.

H. S. Uhler, On Moseley's law for X-ray spectra. Phys. Rev. **9**. 562, 1917.

A. van der Ven, Röntgenogramme von Kristallzwillingen. Chem. Weekblad **14**, 488—491, 1917.

E. Wagner, Über Röntgenspektroskopie. Phys. Ztschr. **18**, 405—419, 432—443, 461—466, 488—494, 1917.

D. L. Webster, X-ray emissivity as a function of cathode potential. Phys. Rev. **9**, 220—229, 1917.

D. L. Webster and H. Clark, Intensities of X-rays of the L series as a function of voltage. Phys. Rev. **9**, 571, 1917.

C. M. Williams, *X*-ray analysis of the crystal-structure of rutile and cassiterite. Proc. Roy. Soc. London **93**, 418—427, 1917.

M. Wolfke, Über eine neue Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 479—483, 1917.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

D. Balarew, Über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Journ. f. prakt. Chem. **95**, 397—398, 1917.

G. Le Bas, The volumes of the atoms at absolute zero. Chem. News **116**, 1—2, 1917.

G. Le Bas, The molecular refractivities of certain elements and simple compounds. Chem. News **115**, 277—278, 1917.

S. H. C. Briggs, The structure of inorganic compounds. Journ. Chem. Soc. **111**, 253—267, 1917.

F. A. Dugan, The co-existence of matter and energy. Chem. News **115**, 237—239, 243—247, 1917.

F. Ephraim, Über die Natur der Nebenvalenzen. XV. Polyhalogenide. Chem. Ber. **50**, 1069—1088, 1917.

F. Ephraim u. P. Wagner, Über die Natur der Nebenvalenzen. XVI. Haftintensität des Wassers in Kristallwasserverbindungen. Chem. Ber. **50**, 1088—1110, 1917.

K. Fajans, Die Nomenklatur der Radioelemente. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 250—257, 1917.

A. Findlay, The reality of Atoms. Chem. News **116**, 8—9, 1917.

Ch. A. Guye, L'évolution des phénomènes physico-chimiques et le calcul des probabitités. Journ. chim. phys. **15**, 215—272, 1917.

A. Hantzsch, Über die Konstitution der Karbonsäuren sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salzen und Ionen. Chem. Ber. **50**, 1422—1457, 1917.

W. Herz, Zwei Regeln über den Zusammenhang einiger physikalischer Eigenschaften in homologen Reihen organischer Verbindungen. Chem.-Ztg. **41**, 183, 1917.

W. Herz, Physikalisches Verhalten und Molekeleigenschaften von Flüssigkeiten. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 301, 1917.

W. Kossel, Über Valenztätigkeit und Lichtbrechung. Münchn. Ber. 1917, 127—129.

J. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. Chem. News **116**, 42—43, 54—57, 66—68, 78—81, 87—90, 101—104, 1917.

J. Lifschitz, Über den Sättigungszustand von Chromophoren. Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Kauffmann. Chem. Ber. **50**, 906—909, 1915.

F. H. Loring, Matter and electrical phenomena. Chem. News **116**, 59, 1917.

W. A. Noyes, A kinetic hypothesis to explain the function of electrons in the chemical combination of atoms. Chem. News **116**, 43—44, 1917.

N. Pihlblad, Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle. (VI. Mitteilung.) Die Lichtabsorption molekularer und kolloider Schwefellösungen. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 471—495, 1917.

H. St. Redgrove, A contribution to the energy theory of matter. Chem. News **116**, 37—40, 1917.

F. Sanford, On the nuclear charges of atoms. Phys. Rev. **9**. 383—393, 1917.

K. Schaefer u. Fr. Hein, Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **100**, 249—303, 1917.

A. Scott, The atomic theory with especial reference to the work of Stas and Prout's hypothesis. Journ. Chem. Soc. **111**, 288—312, 1917.

L. Silberstein, Molecular refractivity and atomic interaction. II. Phil. Mag. **33**, 521-533, 1917.

F. Soddy, The complexity of the chemical elements. Nat. **99**, 414—418, 433—438, 1917.

W. M. Thornton, The curves of the periodic law. Phil. Mag. **34**, 70-75, 1917.

W. H. Thornton, The nature of chemical affinity in the combustion of organic compounds. Phil. Mag. **34**, 66—70, 1917.

L. Vegard, Magnetische Momente im Atombau. Ann. d. Phys. **53**, 27 bis 30, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

J. Joly, Radio-active halos. Nat. **99**, 456—458, 476—478, 1917.

C. A. Skinner, Electrode polarisation in gases. Phys. Rev. **9**, 314—324, 1917.

R. J. Strutt, Spectroscopic observations on the active modification of nitrogen. V. Proc. Roy. Soc. London **93**, 254—267, 1917.

R. V. Wheeler, The influence of pressure on the ignition of a mixture of methane and air by the impulsive electrical discharge. Journ. Chem. Soc. **111**, 411—413, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Benrath, Photochemische Reaktionen von Verbindungen seltener Elemente. II. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 253—261, 1917.

T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substances in light. Phys. Rev. **9**, 305-310, 1917.

E. H. Kennard and **E. O. Dieterich,** An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide. Phys. Rev. **9**, 58—63, 1917.

W. R. Moth, Electrochemical analogies of photochemistry. Phys. Rev. **9**, 89—91, 1917.

M. Padoa e **C. Butironi,** I coefficienti di temperatura dell' azione photochimica sulla miscela cloroidrogeno con luci monocromatiche. Lincei Rend. **25**, 215—218, 1916.

M. Padoa e **L. Mervini,** Coefficienti di temperatura nell' azione di luci monochromatiche su lastre e carte fotographiche. Lincei Rend. **25**, 168—171, 1916.

M. Padoa e **A. Zazzaroni,** Coefficienti di temperatura di trasformazioni fototropiche con luci monocromatiche. Nota II. Lincei Rend. **25**, 808—811, 1916.

W. Volmer, Die lichtelektriche Ionisierung von Lösungen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 186—189, 1917.

E. Warburg, Über die Anwendung der Quantenhypothese auf die Photochemie. Die Naturwiss. **5**, 489—494, 1917.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

T. Ch. Choudhari, Some inquiries into the explanation of radium disintegration. Chem. News **116**, 25—27, 1917.

K. Fajans, Die Nomenklatur der Radioelemente. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 250—257, 1917.

H. Th. Wolff, Theoretische Betrachtungen über den Ursprung der schnellsten β-Strahlen. Ann. d. Phys. **52**, 631—648, 1917.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

K. H. Fußler, The actinium-uranium ratio in Colorado carnotite. Phys. Rev. **9**, 142—147, 1917.

G. H. Henderson, Initial charged condition of the active deposits of radium, thorium and actinium. Trans. Roy. Soc. Canada **10**, 151—167, 1917.

A. Holmes, The stability of lead isotopes from thorium. Nat. **99**, 245, 1917.

J. Joly, The stability of lead isotopes from thorium. Nat. **99**, 284, 1917.

M. et **Mme. A. Laborde,** A propos d'une note de M. M. Debierne et Regaud sur l'emploi de l'émanation du radium condensée en tubes clos. C. R. **164**, 811—813, 1917.

J. Moran, A comparison of radium standard solutions. Trans. Roy. Soc. Canada **10**, 77—84, 1916.

A. Piccard, L'hypothèse de l'existence d'un troisième corps simple radioactif dans la pléiade uranium. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 161—164, 1917.

Th. W. Richards and **N. F. Hall,** Attempt to separate the isotopic forms of lead by fractional crystallisation. Chem. News **115**, 281—283, 294 bis 296, 1917.

T. W. Richards and **G. Wadsworth,** Density of radio-lead from pure norwegian cleveite. Chem. News **115**, 149, 1917.

F. Soddy, The stability of lead isotopes from thorium. Nat. **99**, 244—245, 1917.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

K. H. Fußler, The actininium-uranium ratio in Colorado carnotite. Phys. Rev. **9**, 142—147, 1917.

H. Perret, Radioactivité des eaux du Jura. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 68—70, 1917.

A. Serra, La radioattività nei materiali endogeni della Sardegna con particolari rilievi minerogenetici. Lincei Rend. **25**, 279—283, 1916.

G. C. Simpson, A very penetrating radiation in the atmosphere. Nat. **99**, 124—125, 1917.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 2.

Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation.

Von **P. Lenard.**

Der Neuabdruck der Gerberschen Abhandlung über die Perihelbewegung des Merkur in den Annalen der Physik[1]) scheint mir sehr dankenswert. Denn für eine Arbeit, die einen ebensosehr wichtigen als noch immer angriffsbedürftigen Gegenstand behandelt, wie die Gravitation, und die zu so früher Zeit ein Resultat gebracht hat, das man offenbar für richtig hält, nämlich den 18 Jahre später von Herrn Einstein[2]) neu aus dem Relativitätsprinzip hergeleiteten Zusammenhang zwischen Merkurbewegung und Lichtgeschwindigkeit, darf allgemeine Zugänglichkeit gewünscht werden. Der besagte wichtige Zusammenhang von Bahnachse, Exzentrizität, Perihelverschiebung und Lichtgeschwindigkeit befindet sich in Übereinstimmung mit der bisherigen astronomischen Erfahrung nicht nur am Merkur, sondern auch an den übrigen Planeten, und man wird daher jedem Versuche, ihn mit irgendwelchen Eigenschaften der Gravitation in Verbindung zu bringen, das größte Interesse beimessen müssen. Gerber, der den Zusammenhang zuerst gebracht hat, meinte ihn als gleichwertig nachgewiesen zu haben mit der Annahme der Lichtgeschwindigkeit als Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitation; Herr Einstein gründet seine Herleitung auf die Annahme einer verallgemeinerten Gültigkeit des Relativitätsprinzips und gelangt dabei ebenfalls zur Lichtgeschwindigkeit als Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitationsfelder[3]). Die Gerbersche Arbeit ist ernstlich bemängelt worden[4]); ich möchte auf der anderen Seite zeigen,

1) „Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation" von Paul Gerber (†1909), Programmabhandlung des städt. Realgymnasiums zu Stargard in Pommern 1902, zum Wiederabdruck in den Annalen der Physik gebracht durch E. Gehrcke (52, 415, 1917). Die Herleitung der Formel für die Merkurbewegung war bereits 1898 in der Zeitschr. f. Mathematik u. Physik erschienen.

2) A. Einstein, Kgl. Preuß. Akademie der Wiss. 1915, S. 831.

3) A. Einstein, Kgl. Preuß. Akademie der Wiss. 1916, S. 688.

4) H. Seeliger, Ann. d. Phys. **53**, 31, 1917; M. v. Laue, ebendort **53**, 214, 1917. — Man ist mit P. Gerbers Arbeit auffallend streng ins Ge-

daß auch das verallgemeinerte Relativitätsprinzip als Ausgangspunkt nicht ohne weiteres befriedigt. Es scheint mir nämlich die Notwendig-

---

richt gegangen; viele Arbeiten, die ihr Handwerkszeug mangelhaft benutzt haben, sind bei brauchbaren Endresultaten außerordentlich viel milder beurteilt, ja manchmal — unter günstigen äußeren Umständen — sogar als maßgebend angesehen worden. Mathematik und Experimentierkunst sehe ich dabei beide in gleicher Weise als Handwerkszeug an, und sie sind auch in der Tat von dem im Vorliegenden eingenommenen Standpunkt aus beide nicht mehr als Mittel zum Zweck für den Naturforscher. Ein Unterschied besteht nur darin, daß man dem Benutzer des erstgenannten Handwerkszeugs jederzeit auch nachträglich auf die Finger zu sehen vermag, insofern er seinen Weg Schritt für Schritt in Formeln oder auch in Worten dargelegt hat, während Analoges beim zweitgenannten Handwerkszeug meist nicht der Fall ist. Wenn daher der Experimentator in unreinen Versuchen zwei oder mehr Fehler (d. i. den Voraussetzungen nicht entsprechende Versuchsbedingungen) sich einschleichen läßt, oder nicht mit voller Sicherheit fernhält, die aber im Resultat (vielleicht nur zufällig) genügend nahe sich aufheben oder nicht wesentlich mitwirken, so wird seine Arbeit unter Umständen (wenn das Resultat richtig ist) günstig beurteilt, ja sogar als beweisend genommen, während sie das wirklich ganz und gar nicht ist und der Autor sein Resultat nur gutem Spürsinn und etwas Glück verdankt. War das Handwerkszeug unter analogen Umständen Mathematik, so fällt die Beurteilung anders aus, sofern man gemachte Fehler einzeln sehen kann oder in dem Gedankengang wesentliche Lücken findet. Man muß wohl zugeben, daß solche aus äußerlichen Ursachen ungleichmäßige Beurteilung hart erscheinen kann. Es sei als ein Beispiel hierzu, gewissermaßen als Gegenstück zur Gerberschen Arbeit und ganz in den soeben erläuterten Zusammenhang passend, Herrn J. J. Thomsons sehr bekannte Bestimmung von e/m und v für Kathodenstrahlen mit dem daraus gezogenen Schluß auf die Natur dieser Strahlen angeführt, eine Arbeit, deren experimentelle Unterlagen mir niemals einwandfrei erschienen sind (vgl. „Über Kathodenstrahlen", Leipzig 1906, S. 18, 19), was mich aber doch nicht verhindert hat, sie gelten zu lassen, da ich durch prinzipiell einwandfreie Durchführung mich davon überzeugt hatte, daß ihr Resultat richtig ist (vgl. Wied. Ann. 64, 280, 1898); auch sonst wird die Arbeit — was allerdings ein wenig verwundern kann — oft als maßgebend an erster Stelle unter ihresgleichen genannt. P. Gerbers Arbeit hat solcher oder — soviel ich sehe — überhaupt irgendwelcher Anerkennung von seiten der Naturforscher sich nicht erfreuen dürfen, vielleicht nur, weil sie der Kritik zu breite Angriffspunkte gegeben hat. Ich glaube aber immerhin, man wird Gerbers Spürsinn später volle Gerechtigkeit widerfahren lassen, wenn die Ausbreitung der Gravitation mit Lichtgeschwindigkeit und die Formel für die Perihelbewegung als richtig sich behaupten; denn man weiß, daß Resultat und Beweis meist zwei gesonderte Erfindungen sind, von denen oft die erstere zuerst kommt, und wenn Gerber auch nur diese erste allein

keit einer Einschränkung des verallgemeinerten Relativitätsprinzips vorzuliegen im Gegensatz zu der oft wiederholten Betonung seiner ganz allgemeinen Gültigkeit. Gleichzeitig soll hervorgehoben werden, daß das Relativitätsprinzip keineswegs den Äther ausschließt, was anscheinend als eine besondere, umstürzende Eigenschaft dieses Prinzips hingestellt wird, und daß die Mechanik des Äthers einschließlich der Elektrodynamik und der Gravitation keineswegs als aussichtslos gelten müsse. Endlich wird, um letzteres in bezug auf die Gravitation anschaulich zu machen, ein elektromagnetischer Mechanismus der Gravitation angegeben, der aber in gewissem Maße auch unabhängig von weitergehenden Annahmen über den Äther betrachtet werden kann.

In allen diesen Beziehungen werde ich vom Standpunkt eines Naturforschers aus sprechen, dessen Weltbild von jener zweiten Art ist, die ich früher erläutert habe und auch im Vorliegenden wieder aufweise (S. 126), und ich lege Wert darauf, dies hier hervorzuheben, um anzuzeigen, daß, wenn ich auch von diesem Standpunkt aus in allem ganz deutlich sein wollte, es mir doch fern liegt, den anderen Standpunkt — der Bilder erster Art — mit seiner Berechtigung und seinen Vorzügen zu verkennen, so daß ich im Grunde nur deshalb den genannten Standpunkt der Bilder zweiter Art hier mit Nachdruck einnehme, weil er ganz offenbar im letzten Jahrzehnt kaum irgendwie mit voller Deutlichkeit zu Worte gekommen, ja oft stillschweigend als nicht vorhanden behandelt worden ist, obgleich er der Standpunkt des einfachen Verstandes ist, und weil diese Sachlage kommenden Naturforschergeistern von nicht ganz vorwiegend mathematischer Veranlagung leicht — aber sehr mit Unrecht — die Hoffnung benehmen könnte, mehr als rein technische Leistungen erreichen zu können.

1.

Das Relativitätsprinzip liegt in doppelter Weise vor: als ursprüngliches oder einfaches Relativitätsprinzip und als verallgemeinertes Relativitätsprinzip. Das erstere bezieht sich nur auf gleichförmige Bewegungen, das letztere soll für alle Bewegungen gültig sein (A. Einstein 1905, bzw. 1914). Es besteht ein großer Unterschied gegenüber

---

geglückt ist, so ist dies zu so früher Zeit, lange vor Auffindung des Relativitätsprinzips, immerhin ausdrücklich anerkennenswert. Man beachte, daß noch ein Jahr zuvor ein auf Beschluß der deutschen Naturforscherversammlung verfaßtes Referat überFernkräfte (P. Drude, Wied. Ann. 62, 1, 1897) aufs deutlichste die damals herrschende vollkommene Machtlosigkeit gegenüber der Gravitation gezeigt hatte.

der alltäglichen Erfahrung zwischen diesen beiden Prinzipien, den ich hervorheben möchte. Während nämlich das erstere Prinzip dieser Erfahrung geradezu unmittelbar entspricht, scheint es eine besondere Eigentümlichkeit des letzteren zu sein, daß man — obgleich es stets und überall gelten soll, da es die Relativität *aller* Bewegungen behauptet — doch kein einziges alltägliches Beispiel seiner Geltung angeben kann, das dem gewöhnlichen Verstande, der sich mehr von der Erfahrung an der materiellen Welt als von philosophischen Bedürfnissen geleitet fühlt, einleuchtete.

Man nehme das Beispiel des Fahrens im Eisenbahnzuge, an welchem beide Prinzipien naheliegende Erläuterungsmöglichkeit finden.

Solange die Bewegung des Eisenbahnzuges völlig gleichförmig ist, gibt es kein Mittel zu entscheiden, ob der Zug oder ob die Umgebung in Bewegung bzw. in Ruhe sei. Dies entspricht dem *ursprünglichen Relativitätsprinzip* und erläutert dessen einfachen Sinn: Daß die Einrichtung der materiellen Welt es jederzeit verhindere, absolut über *gleichförmige Bewegung* oder Ruhe zu entscheiden und es also nur erlaube, die (gleichförmigen) Bewegungen der Körper *relativ zueinander* zu studieren, indem alle Erscheinungen und ihre Gesetze von etwa vorhandener gleichförmiger Mitbewegung des Beobachters gänzlich unbeeinflußt bleiben.

Dieses ursprüngliche, sogenannte „spezielle" Relativitätsprinzip wird gut von der Erfahrung gestützt. Es hat sich bekanntlich als Endresultat vielfacher, gewaltiger Aufwendungen von Mühe und Scharfsinn gezeigt, daß auch feinste Mittel zur Aufdeckung gleichförmiger (bzw. genügend nahe gleichförmiger) Absolutbewegung versagen, so daß man in der Tat probeweise die Annahme machen konnte, ja im Sinne durchgreifenden Fortschrittes machen mußte, hierin eine nirgends fehlende Eigentümlichkeit in der Einrichtung der gesamten materiellen Welt erkannt zu haben und ein allgemeingültiges Prinzip zu besitzen, das nun umgekehrt zu Schlüssen und Voraussagen mit Vertrauen benutzbar sei[5]).

---

5) Die Haupterfahrungsstützen dieses Prinzips sind bisher bekanntlich der *Michelson*sche Interferenzversuch zusammen mit der Tatsache der Aberration und die noch in steter Verfeinerung begriffenen Untersuchungen über die Kraftwirkungen auf schnelle Kathodenstrahlen. Aber auch alle Schlußfolgerungen, welche bereits aus dem Prinzip gezogen worden sind und die es in Verbindung zeigen mit sonstigen bewährten Prinzipien oder mit nachprüfbarer Erfahrung, können fortdauernd zu seiner Begründung weiter beitragen.

Man findet in mehrerer Hinsicht Ähnlichkeit zwischen diesem ursprünglichen Relativitätsprinzip und dem Energieprinzip. Beide kommen einander an Umfang der Bedeutung, vielleicht auch an Fruchtbarkeit ungefähr gleich; beide Prinzipien haben das Besondere, Voraussagen ohne Eingehen auf letzte Einzelheiten der betreffenden Vorgänge zu liefern, Voraussagen, die sonst oft überhaupt schwer erhältlich gewesen wären. Aber auch darin sind sie sich gleich, daß sie zum Teil auf negative Resultate gestützt sind — das Energieprinzip bekanntlich auf die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile — und also vielleicht auch darin, daß sie Zeit brauchen zum Eingehen in das feste Rüstzeug des kritischen Naturforschers [6]. Es muß eben abgewartet werden, ob die Erfahrung — bei der durch die Aufstellung des Prinzips geleiteten Auffassung und geschärften Aufmerksamkeit — nur Bestätigungen oder eine Widerlegung bringen wird [7].

In dieser Entwicklung ist es zu der schon genannten Verallgemeinerung des Relativitätsprinzips gekommen, wonach es nicht nur für gleichförmige Bewegung, sondern für alle Bewegungen gültig sein solle. Das

6) Beim Energieprinzip kann man etwa die 20 Jahre von Rob. Mayer bis zur vollen Nachprüfung an der Dampfmaschine als die Zeitspanne der allmählichen Beseitigung der Zweifel angeben.

7) Die öfter an das Relativitätsprinzip geknüpfte Forderung, daß der Naturforscher, um, wie es sein muß, die Bilder seines Geistes in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit zu halten, seinen Zeitbegriff abzuändern habe, darf man wohl — wenn man will — für Übertreibung halten. Selbstverständlich wird man gern mit wesentlichem Nutzen in mathematischer Behandlung den relativtheoretischen Zeitbegriff benutzen; aber die Forderung, daß dieses der Zeitbegriff des physikalischen Denkens sein solle, beruht, wie mir scheint, auf einer Verwechslung von technisch Unmöglichem mit Denkunerlaubtem. Technisch unmöglich ist es, den Gang irgendeiner Uhr in unzweifelhafter Übereinstimmung zu halten mit dem gewöhnlichen Zeitbegriff und ebenso steht es auch mit einwandfreier Realisierung von Gleichzeitigkeit zwischen zwei entfernten Orten. Diese Unmöglichkeiten gehen im Sinne des Relativitätsprinzips tief. Sie sind aber doch nur technisch; denn sie liegen in der Beschaffenheit der zur Verfügung stehenden Stoffe (Materie und Äther); sie hindern aber nicht das Denken im gewöhnlichen Zeitbegriff, beispielsweise auch nicht die Erfassung absolut gleichzeitigen Geschehens hier und auf beliebig fernem Gestirn. Die künstliche und in aller Vollständigkeit auch sehr schwierige Beiseiteschaffung dieser Freiheit des Denkens würde dem Naturforscher nicht mehr Vorteil bringen als etwa eine Verschmelzung des Längenbegriffes mit dem Temperaturbegriffe, die man — wenn man etwa wollte — auf Grund der Erkenntnis, daß alle wirklichen Längen mit der Temperatur veränderlich sind, ebenfalls verlangen könnte.

verallgemeinerte Relativitätsprinzip behauptet demnach — wenn man ihm einen einfachen physikalischen Sinn zuschreiben darf, was bekanntlich tiefgehende Prinzipien immer am ehesten gestatten —, daß die Unmöglichkeit absoluter Erkennung auch für ungleichförmige Bewegungen gelte, indem auch im Falle ganz beliebiger Bewegungen alle Erscheinungen in gleicher Weise verlaufen sollen, ob der Beobachter oder ob die Umgebung die Bewegung ausführe.

Man lasse nun den gedachten Eisenbahnzug eine deutlich ungleichförmige Bewegung machen[8]). Wenn hierbei durch Trägheitswirkung alles im Zuge zu Trümmern geht, während draußen alles unbeschädigt bleibt, so wird, meine ich, kein gesunder Verstand einen anderen Schluß ziehen wollen, als den, daß es eben der Zug war, der mit Ruck seine Bewegung geändert hat, und nicht die Umgebung. Das verallgemeinerte Relativitätsprinzip verlangt es, seinem einfachen Sinne nach, auch in diesem Falle zuzugeben, daß es möglicherweise doch die Umgebung gewesen sei, welche die Geschwindigkeitsänderung erfahren habe und daß dann das ganze Unglück im Zuge nur Folge dieses Ruckes der Außenwelt sei, vermittelt durch eine „Gravitationswirkung" der Außenwelt auf das Innere des Zuges[9]). Für die nahe-

8) Ich habe absichtlich ein grobes Beispiel gewählt, in welchem feine Verzerrungen der Längen oder Uhrenzeiten — wie sie in der Tat jedesmal auftraten, wenn man im speziellen Relativitätsprinzip eine Lücke zu finden dachte, um sie zu schließen — keine Rolle spielen dürften.

9) Gravitationswirkung und Trägheitswirkung können einander in der Tat insofern vollkommen nachahmen, als sie beide bekanntlich massenproportional sind ohne Rücksicht auf den Stoff (erstere nach Erfahrung und letztere nach der Massendefinition); jedoch wird man eine massenproportionale Kraft nur dann als Gravitationskraft ansehen, wenn das entsprechende anziehende materielle Zentrum vorhanden ist; andernfalls — wie offenbar in unserem Beispiele des Eisenbahnzuges — hat man Trägheitswirkung (bei Rotation Zentrifugalkraft benannt) zu konstatieren. Die Annahme von Gravitationsfeldern ohne Gravitationszentren nur zu dem Zwecke, das Relativitätsprinzip allgemeingültig erscheinen zu lassen, wäre willkürlich und ungerechtfertigt. Sind solche angenommene Gravitationsfelder mehr als bloße mathematische Hilfskonstruktionen, sind sie Abbilder der Wirklichkeit, denen notwendigerweise ein Platz im Weltbild des Naturforschers gehört, so wird sich das durch Erfolge zeigen können, bei denen diese Kraftfelder eine wesentliche Rolle spielen und die ihre Probe an der Wirklichkeit finden. Solange dies noch nicht der Fall ist, ist es viel einfacher und auch das einzig Natürliche, das Auftreten solcher „Gravitationsfelder" als Zeichen dafür zu nehmen, daß man das Relativitätsprinzip auf Fälle angewandt habe, für welche es nicht gültig ist. In diesem Sinne verfahren wir oben.

liegende Frage, warum denn der Kirchturm neben dem Zuge nicht umgefallen sei, wenn er mit der Umgebung den Ruck gemacht habe — warum solche Folgen des Rucks so einseitig nur im Zuge sich zeigen, während dennoch kein einseitiger Schluß auf den Sitz der Bewegungsänderung möglich sein solle — hat das Prinzip anscheinend keine den einfachen Verstand befriedigende Antwort.

Man ersieht aus diesem einfachen Beispielsfalle unmittelbar die Härte des verallgemeinerten Relativitätsprinzips; sie besteht darin, daß es die ungleichförmige Bewegung nicht mit absoluter Entscheidbarkeit dort suchen will, wo die Trägheitswirkungen auftreten, obgleich das Auftreten dieser Wirkungen erfahrungsmäßig untrügliches Zeichen ungleichförmiger Bewegung des betreffenden Systems ist[10]).

---

10) Eben diese Erfahrung, daß Trägheitswirkung in einem Körpersystem niemals ohne ungleichförmige Bewegung eben dieses Systems auftrete, hat bekanntlich zur Definition der Trägheit als des aller Materie eigenen Sträubens gegen Geschwindigkeitsänderung geführt. Daß diese Erfahrung in jedem Falle nur unter Benutzung eines Bezugssystems gewonnen sein kann, relativ zu welchem die beobachtete Bewegung ungleichförmig ist, bildet keinen Einwand; denn man kann in geeigneten Fällen beobachten, daß nur — oder vorwiegend — an einem der beiden Systeme Trägheitserscheinungen auftreten, und zwar dann immer an eben demjenigen Systeme, welchem vermöge der Massen- und Kräfteverhältnisse — für welche bei genügendem Umfang des anderen Systems ganz rohe Abschätzung genügt — allein wesentliche Geschwindigkeitsänderungen zugeschrieben werden können.

Ich halte also als allgemeingültig den Satz fest: „Ein System, in welchem Trägheitswirkungen sich zeigen, ist in ungleichförmiger Bewegung begriffen", wenn auch dieser Satz im Widerspruch steht mit dem verallgemeinerten Relativitätsprinzip, sobald man dieses für alle Bewegungen gültig sein lassen will. Ausdrücklich hervorgehoben sei dabei, daß das Umgekehrte des Satzes nicht allgemein gilt: Ungleichförmige Bewegung ist nicht stets mit Trägheitswirkung verknüpft; — siehe das oben Folgende.

Auch Rotation, als Spezialfall der ungleichförmigen Bewegung, kann durch Trägheitswirkung absolut nachgewiesen werden, wie es z. B. durch Foucaults Pendelversuch für die Achsendrehung der Erde geschieht. Die Verkünder des allgemeinen Relativitätsprinzips verneinen solche absolute Nachweisbarkeit der Rotation oder belasten sie doch mit Zweifeln, wobei sie anscheinend großes philosophisches Vergnügen empfinden; sie schieben ihren Lesern unter, zu denken, daß z. B. jener Pendelversuch in gleicher Weise ablaufen würde, ob Achsendrehung der Erde oder Achsendrehung der Gesamtwelt um die Erde vorliege. Ich weiß nicht, ob sie dabei bemerken, daß das bloße Insaugefassen dieser Alternative (mit Hintansetzung von Kopernikus' und Galileis gesundem Verstande) einem unerlaubten Gedankenexperiment gleichkommt — und zwar eben

Über solche Härte können keine Vorzüge des verallgemeinerten Relativitätsprinzips hinweghelfen[11]), auch dann nicht, wenn es vor weiten Kreisen mit dem Anspruche auftritt, daß ihm „Opfer an althergebrachten Anschauungen“ zu bringen seien. Vielmehr ist es von dem hier eingenommenen Standpunkt aus an dem Prinzip, ein Opfer zu bringen, und man kann nach dem soeben Gesehenen auch angeben, worin das Opfer zu bestehen hätte: Das Prinzip muß seine Allgemeingültigkeit aufgeben und nicht mehr die „Relativität aller Bewegungen“ behaupten, sondern sie auf solche Bewegungen beschränken, welche unter dem Einfluß massenproportionaler Kräfte (wie es die Gravitation ist) vor sich gehen. Bei solchen Bewegungen fallen in der Tat die Trägheitswirkungen weg, welche in allen anderen Fällen absolut den Sitz der ungleichförmigen Bewegung verraten und dadurch dem Prinzip, dem einfachen Verstande gegenüber, Verlegenheiten bereiten. Beispielsweise werden innerhalb eines frei gegen die Erde fallenden Systems trotz der ungleichförmigen Bewegung keine Trägheitswirkungen auftreten, so daß hier wirklich die Möglichkeit fehlen kann, zu entscheiden, ob die Bewegung dem System oder der Erde zugehöre. Hier gälte also das verallgemeinerte Relativitätsprinzip; jedenfalls sieht man nicht sogleich gröbliche Widersprüche auftreten, wie im Falle des Eisenbahnzuges (dessen Bewegung infolge nicht-massenproportionaler Kräfte, z. B. Reibung, ungleichförmig wird). Diese dem verallgemeinerten Relativitätsprinzip hier vorgeschlagene Beschränkung auf Fälle alleiniger Wirkung der Gravitation erscheint groß, wenn man die Fülle der anderen existierenden Kräfte bedenkt, die so gut wie immer mitwirken und die alle nicht-massenproportional sind, womit dann also das Prinzip nicht mehr für „die Naturbeschreibung“ überhaupt oder für „die Formulierung der allgemeinen Naturgesetze“ als maßgebend hingestellt werden kann. Vor Philosophen und sonstigem Publikum, vor das das Prinzip mit diesen Ansprüchen getreten ist, mag

vom Standpunkt des Relativitätsprinzips aus —, indem dabei gar nicht sehr fernen Himmelskörpern hohe Multipla der Lichtgeschwindigkeit zugedacht werden, während gleichzeitig die bloße Möglichkeit solcher Geschwindigkeiten dem Beweise der Ungültigkeit auch des einfachen (speziellen) Relativitätsprinzips gleichkommen würde, ein Dilemma für das verallgemeinerte Relativitätsprinzip, das übrigens bei jeder Rotation auftritt, sobald man dieselbe als ununterscheidbar relativ auffassen will.

11) Auch nicht die an sich sehr schätzbaren Vorzüge heuristischer Art, die dem Prinzip ohne weiteres zuzusprechen sind: auch Carnots Wärmeprinzip war nicht unfruchtbar, war aber doch — in strengem Sinne — nicht richtig.

es dabei verlieren; vor dem Naturforscher kann, so scheint es mir, ein Prinzip durch Festlegung eines Gültigkeitsbereichs, innerhalb dessen alle Härten beseitigt sind, stets nur gewinnen.

Man käme so zu einem „beschränkten verallgemeinerten Relativitätsprinzip“, das man besser auch „Gravitationsprinzip“ nennen könnte. Eben in bezug auf die Gravitation hat Herr Einstein das Prinzip auch in seinen bekannten Untersuchungen über die Planetenbewegung und über die Lichtausbreitung in der Nähe großer Gravitationszentren mit den so bemerkenswerten Erfolgen zu Schlüssen benutzt, die auch weitere neuartige Fortschritte versprechen. Wenn die Verquickung dieser Schlüsse mit Zumutungen an den einfachen Verstand unnötig ist — wie es nach Vorstehendem der Fall zu sein scheint — so wäre es besser, sie davon zu befreien.

2.

Der Äther, das raumerfüllende Medium, wird neuerdings bei dem Abbau, welchen Verkünder des Relativitätsprinzips glauben machen zu müssen, gleich einem beschwerenden, keinen Platz findenden Nebending zu beseitigen gesucht. Ganz mit Unrecht. Denn der Äther ist nicht nur — zusammen mit der Materie — Hauptbestandteil im Weltbild erfolgreicher Naturforscher gewesen und vermag das auch heute noch zu sein; er ist außerdem auch als wichtiges Hilfsmittel der Forschung bewährt, was ganz eingehend die Geschichte der Wissenschaft lehrt, besonders wo sie der wirklichen Entstehung der Fortschritte nachzugehen vermag. Man denke an die Begründung und den Ausbau des Hauptteils der heutigen Optik durch Huygens[12]) und Fresnel, an die Entstehungsgeschichte der Grundgleichungen der Elektrodynamik bei Maxwell, an die Entdeckung der elektrischen Wellen durch Hertz[13]).

12) Huygens spricht in der Einleitung zu seiner berühmten „Abhandlung über das Licht“, in welcher er den Äther ausdrücklich einführt, von der „wahren Philosophie“ (womit er Naturforschung meint), „in welcher man die Ursache aller natürlichen Wirkungen auf mechanische Gründe zurückführt“, und sagt: „Dies muß man meiner Ansicht nach tun, oder völlig auf jede Hoffnung verzichten, jemals in der Physik etwas zu begreifen.“ (Siehe Ostwalds Klassiker 20, S. 10.)

13) Daß in den Überlegungen von H. Hertz der Äther stetig eine ernste und wichtige Rolle spielte, kann ich aus den letzten Jahren seines Lebens aus eigener Erinnerung berichten. Offenbar war es auch der Äther, der ihn die elektrischen Wellen realisieren — entdecken ließ, ohne daß er es nötig gehabt hätte, vorher Maxwells Bände ganz aufzuschneiden;

Daß Andere den Äther in ihrem Gesamtbilde und auch bei ihrer Arbeit entbehren können, beweist nichts gegen den Äther, sondern ist vollkommen selbstverständlich, wenn man die Zweifachheit der Bilder bedenkt, die der Menschengeist von der (unbelebten) Natur bisher sich zu machen verstand. Es sei gestattet, diese Zweifachheit hier mit schon einmal gebrauchten Worten zu erläutern[14]: „Nun sind aber diese Bilder des Naturforschers doch von zweierlei Art. Quantitativ sind sie immer; sie können aber — und das ist die erste Art — sich sogar ganz darin erschöpfen, quantitative Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen zu sein. In diesem Falle sind sie vollkommen darstellbar in Gestalt mathematischer Formeln, meist Differentialgleichungen. Dies ist der Weg, den Kirchhoff und Helmholtz bevorzugt haben, von Kirchhoff die mathematische Beschreibung der Natur genannt. Die denknotwendigen Folgen der Bilder, in deren Entwicklung die Benutzung und zugleich die Prüfung der Bilder besteht, sind dann die mathematischen Folgen jener Gleichungen, und auch weiter nichts. Man kann aber weitergehen — und dies ergibt die zweite Art der Bilder —, indem man sich von einer Überzeugung leiten läßt, ohne welche die Naturforschung sicherlich nie Erfolg gehabt hätte. Von der Überzeugung nämlich, daß alle Vorgänge in der Natur — in der unbelebten Natur wenigstens — bloße Bewegungsvorgänge sind, d. i. nur in Ortsveränderungen ein für allemal gegebenen Stoffes bestehen. Dann würde es sich in jedem Falle um Mechanismen handeln, und die Gleichungen, welche wir uns als Bilder erster Art gemacht haben, müssen Gleichungen der Mechanik sein, sie müssen ganz bestimmten Mechanismen entsprechen, und dann können wir auch geradezu diese Mechanismen als die Bilder betrachten, die wir uns von den Naturvorgängen gemacht haben. Wir haben dann mechanische Modelle, dynamische Modelle der Dinge als Bilder derselben in unserem Geiste. Die mechanischen Modelle und die Gleichungen, also die beiden Bilderarten, sind, wenn sie beide richtige Bilder sind, einander in den Resultaten, welche sie ergeben, vollkommen äquivalent“[15].

---

es genügte zu denken, daß Induktionswirkungen mit endlicher Geschwindigkeit im Äther fortschreiten und daraufhin die Versuche mit schnellen Schwingungen zu planen.

14) „Über Äther und Materie“, Heidelberg (C. Winter) 1911, S. 5.

15) Man sieht aus dieser Erörterung, daß ich die Bilder zweiter Art als höherstehend betrachte, gegenüber denen erster Art, da sie, wenn vollendet, eine Weiterentwicklung der letzteren sind, obgleich sie in den Anfängen auch umgekehrt oft einleitend diesen letzteren vorausgehen. Aller-

Hieraus beleuchtet sich auch die Frage nach der Berechtigung der Vorstellung vom Äther, bzw. der Berechtigung, sie für „überwundenen Standpunkt“ zu erklären. Man sieht, daß die eben genannten Bilder erster Art den Äther ganz vermeiden können, sobald sie sich darauf beschränken wollen, in ihren Gleichungen ausschließlich Beziehungen zwischen direkt beobachtbaren Größen anzugeben. Die Bilder der ersten Art haben die Möglichkeit dieser Beschränkung, die der zweiten Art haben sie nicht; denn bei ihnen ist die Hinzunahme der „verborgenen Mitspieler“ (Äther, Atome der Materie, Elektronen) ganz wesentliches Erfordernis der (verständlichen) Abbildung[16]. Man sieht hierin eine Stärke und eine Schwäche bei beiden Bilderarten. Die eben hervorgehobene Möglichkeit der Beschränkung auf direkt beobachtbare Größen und also der Vermeidung von weniger Sicherem oder von Schwierigem ist eine Stärke der Bilder erster Art, aber auch eine Schwäche derselben; denn es ist für den gesunden Verstand eines Naturforschers von heutigem Kenntnisumfang nicht der mindeste Zweifel, daß weitaus die allermeisten existierenden Dinge auch selbst in der rein materiellen Natur unseren ärmlichen 5 oder 6 Sinnen verborgen sind, daß also die Beschränkung, welche diese verborgenen Mitspieler gänzlich ausschaltet, eine Beschränkung von geradezu furchtbarem Umfange ist. Solche Beschränkung auf das unmittelbar Beobachtbare kann menschlich, d. h. dem Menschen gut angepaßt genannt werden,

dings kommt es aus diesem in der Entwickelung liegenden Grunde stellenweise vor, daß bereits gute Bilder erster Art vorhanden sind, wo die Herstellung vollendeter Bilder zweiter Art noch nicht gelungen ist, und dies verleiht den Bildern erster Art an solchen Stellen Überlegenheit.

16) Selbstverständlich findet man oft beide Bilderarten gemischt vor, und es ist selten, daß der nur bei den Bildern erster Art mögliche Verzicht auf die „verborgenen Mitspieler“ zur vollen Durchführung kommt. Doch ist es für die Gegenwart bemerkenswert, daß man vielfach gerade den Äther — wie als besonders verdächtig — vermeiden zu müssen glaubt, während man die Herbeiziehung der Elektronen nicht scheut; ganz so wie man zu etwas früherer Zeit im Gegenteil die Elektrizitäten glaubte fernhalten zu müssen, um die Betrachtung lieber auf die direkt baobachtbaren „elektrischen Kräfte“ zu beschränken. Es handelt sich bei solcher Ausschaltung von schon einmal gut bewährten Bildern wohl auch immer nur um eine Art von willkürlichem Puritanismus zugunsten einer augenblicklich im Vordergrunde des Interesses liegenden Richtung, was zwar an sich nicht so schlimm wäre, aber dann leicht zum Außerachtlassen von Dingen führt, die für den Fortschritt doch sehr in Betracht kämen. So war z. B. die einst von Maxwell ausgesprochene Verpönung der Elektrizitäten ohne Zweifel dem Vordringen zu den Elektronen hinderlich.

insofern sie von vornherein alles auf die Sinne des Menschen einstellt; sie ist aber auch unmenschlich, weil sie die Fähigkeit des Menschengeistes und sein eingewurzeltes Streben, die verborgenen Mitspieler in treffender Weise hinzuzudichten, von sich weist. Die Beschränkung ist praktisch erleichternd, weil sie unmittelbar nicht Kontrollierbares ausschaltet, aber auch erschwerend, weil sie leere Bilderstellen bestehen läßt, deren Umfang soeben fürchterlich groß genannt wurde und welche durch entsprechende mathematische Kunst überbrückt werden müssen.

Unter diesen Umständen hat man bei der — sozusagen — Abschaffung des Äthers von seiten einzelner Benutzer der Bilder erster Art den Eindruck wie von mißverständlichem Übermut; es wird etwas für „überwundenen Standpunkt" erklärt, dessen — unter gewissen Bedingungen — entraten zu können, man ohnehin von vornherein sicher sein konnte. Oder es wird ein Abgrund für inhaltlos erklärt, weil man in der Lage war, ihn zu überspringen [17]).

17) Als das Überspringen eines Abgrundes konnte wohl seinerzeit die Entdeckung der Lichtquanten erscheinen: Auf der einen Seite waren die Wellen des Lichtes, auf der anderen die neuartigen Lichtquanten, und die Kluft zwischen ihnen wurde leer gelassen, was allerdings dem kühnen Springer selber niemand verdenken wird. Weitergehend war aber, nach der negativen Seite hin, der an diese Entdeckung geknüpfte Ausspruch (Naturforscherversammlung zu Salzburg am 21. September 1909, Verh. d. D. Physikal. Ges. S. 482, Physik. Zeitschr. **10**, 817, 1909): „Heute aber müssen wir wohl die Ätherhypothese als einen überwundenen Standpunkt ansehen", was zu einer nachträglichen Überbrückung der Kluft, die doch im Interesse der Wissenschaft zu wünschen war, nicht eben ermunterte. Ich habe dennoch eine solche Überbrückung versucht und bin dabei zu dem Resultat gelangt, daß die Lichtquanten dasselbe seien, was man als kohärente Lichtwellenzüge schon lange vorher ins Auge gefaßt hatte, allerdings mit dem wesentlichen neuen Zusatze der Konzentrierung der Energie auf einen Strahl von bestimmter Richtung, welches letztere ich durch die auch sonst naheliegende Annahme nur eines elektrischen Kraftlinienringes (gedacht als diskreter Ätherwirbelring) in jeder durch die Schwingung eines einzelnen Elektrons emittierten Lichtwelle erklärte (S. „Über Äther und Materie", Heidelberg 1911, S. 19 u. f. und die Untersuchung über Phosphoreszenz, Heidelb. Akad. 1913 (A) 19, S. 34 Fußnote 61). Man sieht aus solcher Erklärungsmöglichkeit, was für das Gesamtbild des Naturforschers doch nicht unwichtig ist, daß die Lichtquanten nichts Umstürzendes für die Theorie des Lichtes sind, namentlich auch, daß sie für oder gegen die „Ätherhypothese" überhaupt gar nichts aussagen, sondern daß sie in der Hauptsache eine besondere, bis dahin unbekannt gewesene Eigenschaft der lichtemittierenden Atome betreffen, nämlich die, auf kohärente Wellenzüge von bestimmtem mit der Schwingungsdauer zusammenhängenden Energieinhalt eingerichtet zu sein.

Merkwürdig ist es dabei, daß gerade das verallgemeinerte Relativitätsprinzip, das mit besonderer Ausschließungskraft dem Äther gegenüberzustehen scheint, zu „Raumkoordinaten“ kommt, die diesem Prinzip wesentlich eigentümlich sind, die aber — der Variabilität ihrer Eigenschaften nach — sehr wohl als Bestimmungsstücke von Raumzuständen erscheinen können, wonach man geradezu den Eindruck empfängt, als ob hier eben der ausgeschlossene Äther unter dem veränderten Namen „Raum“ von selber sich wieder gemeldet hätte[18]).

Es hat aber auch etwas Besonderes mitgewirkt bei der im letzten Jahrzehnt öfter hervorgehobenen Abneigung gegen dieses raumerfüllende Medium: die offenbare Unvollkommenheit der vorhandenen Vorstellungen vom Äther. Vollkommen wären diese Vorstellungen und erwiesenermaßen widerspruchsfrei brauchbar wäre der Äther nur, wenn ein innerer Mechanismus seiner Teile soweit enthüllt wäre, als etwa der innere Mechanismus der Materie seit Entwickelung der kinetischen Gastheorie enthüllt ist. Es müßten dann die Maxwellschen Gleichungen, welche — nach einer gewissen Seite hin — die Quintessenz der Physik des Äthers (Licht, Elektrizität und Magnetismus zusammenfassend) darstellen, aus dem Äthermechanismus herleitbar sein, etwa wie die Zustandsgleichungen der Materie aus deren kinetischer Theorie herleitbar geworden sind. Man hat aber, was man in den gedachten Jahren oft betont fand, in dieser Hinsicht mit den Maxwellschen Gleichungen bisher nur negativen Erfolg gehabt[19]). Dies hat, wie es scheint, zu

18) Es kann auch die Definition der absoluten Bewegung am besten mit Hilfe des Äthers gegeben werden, nämlich als relative Bewegung gegen den Äther. Der Inhalt des Relativitätsprinzips kann dann dahin ausgesprochen werden, daß man nur Relativbewegung von Materie gegen Materie feststellen könne, nicht aber gleichförmige Relativbewegung von Materie gegen Äther (ursprüngliches oder spezielles Relativitätsprinzip). Ungleichförmige Relativbewegung von Materie gegen Äther ist im allgemeinen feststellbar (durch die damit verbundenen Trägheitswirkungen, wie wir sahen, oder bei den einzelnen elektrischen Quanten als Grundbestandteilen der Materie durch die Wellen, welche sie im Äther erregen); nur im Falle von Gravitation als wirkender Kraft ist auch ungleichförmige Relativbewegung von Materie gegen Äther nicht feststellbar (da dann die Trägheitswirkungen als Kennzeichen versagen; beschränktes verallgemeinertes Relativitätsprinzip, besser: Gravitationsprinzip).

19) Es ist der Nachweis als erbracht anzusehen, daß diese Gleichungen nicht auf Bewegungsgleichungen eines kontinuierlich den Raum erfüllenden Äthers zurückführbar sind. Aber auch die Zustandsgleichungen der Materie sind nicht auf Bewegungen kontinuierlich verbreiteter Massen zurückführbar, sondern nur auf Bewegungen der diskontinuierlich verteilten Atome,

einem Zustand ziemlich verbreiteter Resignation geführt, vielleicht ungefähr so, wie in den Jahren vor 1877 die vielen Mißerfolge der Luftverflüssigung durch bloßen hohen Druck die Anschauung aufkommen ließen, daß es „permanente" oder „inkoerzible" Gase gebe, im Gegensatz zu den anderen, die verflüssigt werden können. Man weiß heute längst, daß dies nur zeitweiliges Mißverständnis war, dessen ziemlich weitgehende Einbürgerung nur dem Vorwiegen beschränkten Urteils zu danken gewesen sein muß, da es — schon lange bevor die Tatsache der Verflüssigung des Sauerstoffs der Allgemeinheit die Augen öffnete — an Material zu derjenigen anderen Einsicht nicht gefehlt hatte, welche wir heute an den Begriff der „kritischen Temperatur" knüpfen. Die Zukunft wird lehren, wie weit hier eine Verwandtschaft mit der Entwicklung des Ätherproblems vorhanden ist. Mir selbst erscheint es ausgeschlossen, daß man für die Dauer auf eine Mechanik des Äthers wird verzichten wollen; denn dies wäre ein Verzicht auf die ernstliche und durchgreifende — nicht nur aushilfsweise — Verwertung geometrischer und dynamischer Anschauung bei der Naturforschung, ein Verzicht also auf eben dasjenige Hilfsmittel, das bisher Größtes, sozusagen Alles geleistet hat in der Naturforschung — wie man findet, wenn man dem Ursprung der Entdeckungen in den Geistern der Entdecker oder aber in der zeitlichen Folge der Veröffentlichungen nachspürt, wo dies möglich ist — und neben welchem das rein abstrakt mathematische, nicht an Vorstellungen im dreidimensionalen Raum geknüpfte Denkvermögen, das die Bilder erster Art schafft, doch zu allermeist nur eine nachträglich ausgestaltende Rolle gespielt hat, indem es nur half, den schon fertigen Kern der Entdeckung schützend zu umhüllen, allerdings dabei aber auch ihn erst unangreifbar sowohl, als auch streng und allgemeinst verwertbar zu machen.

In gewissem Maße war dies auch bei dem Vordringen zu den ersten, erfolgreich über das Entfernungsquadratgesetz hinausgehenden Gravitationsuntersuchungen der Fall. Denn das Erfassen des Gedankens der Ausbreitung mit endlicher Geschwindigkeit, und zwar der des Lichtes durch Gerber, trotz aller entgegenstehenden Urteile der damaligen Zeit, war im Grunde nur gestützt durch die Äthervor-

---

und die Maxwellschen Gleichungen sind — wie diese Zustandsgleichungen — nur als statistische Gleichungen anzusehen, die nur beim Zusammenwirken sehr vieler Elektronen gelten und ihre Bedeutung verlieren, sobald man sie auf die diskontinuierlich ablaufenden Elementarvorgänge anwenden wollte (vgl. „Üb. Äther u. Mat." 1911, S. 34).

stellung[20]) und hatte doch die Folge, daß der Zusammenhang mit der Merkurbewegung bereits fertig vorhanden und mit der Erfahrung übereinstimmend befunden, wenn auch nicht erwiesen war, ehe das rein mathematische Denkvermögen in Herrn Einsteins Untersuchungen eingriff und dann allerdings weitergehende Zusammenhänge zum Vorschein brachte.

3.

Das elektromagnetische Gravitationsmodell, zu welchem ich auf Grund der Annahme von der Ausbreitung der Gravitationswirkung mit Lichtgeschwindigkeit gekommen bin, geht von der früher mitgeteilten „Skizze einer Kinetik des durchdringlichen Äthers" aus[21]), welche mir auch heute noch entwicklungsfähig und namentlich auch der unentbehrlichen mathematischen Ausgestaltung zugänglich erscheint, weshalb ich sie hier berühren möchte, obgleich das Gravitationsmodell davon in gewissem Maße unabhängig ist. Es erscheint hierbei die Gravitation unmittelbar als magnetische Kraft, wirkend zwischen den Dynamiden[22]), aus welchen die Atome der Materie bestehen.

Ich bin in der genannten Kinetik vom kontinuierlichen oder als Kontinuum bewegten Äther abgegangen, — dessen Vorstellung wohl zur Genüge als unzulänglich erkannt und damit erledigt ist — und bin zum Bilde des „räumlich diskontinuierlich bewegten, durchdringlichen Äthers" gekommen[23]). Die Teile dieses „durch-

20) Gerbers mathematisches Verfahren wird nicht als Stütze befunden (vgl. Note 4).

21) In „Über Äther und Materie"; 1. Aufl. 1910, 2. Aufl. 1911, S. 30 und S. 50. (Heidelberg, bei Winter.)

22) Um positive Quanten kreisende Elektronen (P. Lenard, Ann. d. Physik 12, 735 u. ff., 1903); später auch Magnetonen genannt. (Vgl. auch „Quantitatives über Kathodenstrahlen", Heidelberg bei Winter, 1918, Spez. Teil III F.) Daß die Gravitation in unserem Bilde nicht elektrische Kraft sein könne — eine Annahme, welche gewöhnlich Herrn H. A. Lorentz zugeschrieben wird, die aber, wie mir scheint, schon bei W. Weber sich findet (Ges. Werke IV S. 479) — habe ich bereits erwähnt („Über Äther und Materie" 1911, S. 39, Fußnote); als Hindernis gegen die Annahme, sie sei magnetische Kraft, erschien mir bis zum Bekanntwerden von Gerbers Arbeit nur die vermeintlich die Lichtgeschwindigkeit weit übersteigende Ausbreitungsgeschwindigkeit.

23) Auch Herr W. Nernst benutzt den Äther mit „atomistischer Struktur" („übrigens immer", wie aus der 7. Aufl. seiner „Theoretischen Chemie" v. 1912 zu sehen sei) und sucht mit seiner Hilfe die Lösung von Fragen, wie die des Nichtverlustes der inneren (dynamidalen) Atomenergie oder die

dringlichen Äthers" bewegen sich mit Lichtgeschwindigkeit, und sie durchdringen einander frei[24]); außerdem sind sie durch das Streben nach gleichmäßiger räumlicher Konzentration und nach geradester Bahn beherrscht. Im kräftefreien Raume ist die Bewegung sämtlicher Ätherteile geradlinig und nach Richtung ungeordnet. In diesem Äther sind eine Anzahl diskreter (nicht hydrodynamisch-Helmholtzscher) Wirbelfäden vorgegeben, je einer von jedem existierenden negativen Elektron zum zugehörigen positiven Quant sich erstreckend; außerdem sind auch eine Anzahl geschlossener, von solchen Fäden abgeschnürter Wirbelringe unterwegs. Diese Wirbelfäden des Äthers machen die elektrischen Kräfte aus; ihre abgeschnürten Teile sind die elektrischen Wellen. Jede Fortbewegung eines Wirbelfadens ergibt eine Querströmung des Äthers, und die so entstehenden, längs den bekannten magnetischen Kraftlinien verlaufenden Strömungen des Äthers machen die magnetischen Kräfte aus. Dabei liegt es in der erwähnten Grundannahme über den „durchdringlichen Äther", daß diese Strömungen nicht etwa den ganzen Äther im Kraftfelde betreffen, sondern nur diskontinuierlich verstreute Teile desselben, je nach der Stärke des Magnetfeldes in entsprechender Zahl, während der Rest des Äthers nicht mitergriffen ist (bzw. anderen Magnetfeldern angehören kann). Diese zum Querstrom der das Magnetfeld unterhaltenden Elektrizitätsbewegung gehörenden Ätherteile sind es, welche die magnetischen Kraftwirkungen hervorbringen, z. B. auch die orientierende, gegen die Parallelstellung hin drehende und dann im Sinne gegenseitiger Anziehung antreibende Wirkung zweier Kreisströme aufeinander.

Da alle Materie aus Dynamiden besteht, welche Kreisströme sind und wie solche wirken, indem sie sowohl selbst den zugehörigen Ätherquerstrom (das magnetische Feld des Kreisstroms) ergeben, als

---

der Regenerierung radioaktiver Elemente. (Siehe W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. 18, besonders S. 85—88, 1916.) Herrn Nernsts Lösungsversuch dieser Fragen ist allerdings gänzlich verschieden durchgeführt von dem meinigen, soviel ich sehe älteren (s. „Üb. Äther u. Mat." 1911, S. 44, bzw. Heidelb. Akad. 1910 A 17, S. 8); dennoch darf man sich des gemeinsamen Ausgangspunktes vielleicht freuen. Auch ich glaube den Äther schon immer gern mit Struktur angenommen zu haben; allgemein ersichtlicherweise abgekommen von den früheren Bjerknesschen Vorstellungen, bei welchen die Struktur keine Rolle spielte, bin ich zuerst 1910 (a. a. O.).

24) Bzw. sie sind außerordentlich klein, so daß Wirkungen von Zusammenstößen nicht merklich werden.

auch von den Querströmen andrer Dynamiden im angegebenen Sinne ergriffen werden, erscheint die Gravitationsanziehung als allgemeine Eigenschaft aller Materie selbstverständlich, sobald — wie sogleich folgt — die Nichtaufhebung der entgegengesetzten Wirkungen entgegengesetzt orientierter Dynamiden erklärt ist. Die Massenproportionalität ergibt sich aus der der Masse proportionalen Dynamidenzahl, das Entfernungsquadratgesetz aus rein geometrischen Gründen wegen der punktförmigen Kleinheit und der ungeordneten Lagerung aller meßbaren Dynamidenanhäufungen; die Lichtgeschwindigkeit der Ausbreitung ist durch die Lichtgeschwindigkeit der Ätherteile im Querstrom gegeben[25]. Die vorausgesetzte Nichtaufhebung der Wirkungen entgegengesetzt orientierter Dynamiden — wodurch erst eine von Null verschiedene Gesamtwirkung ungeordneter Dynamidenanhäufungen resultiert — ergibt sich daraus, daß wir die Querströmungen als räumlich und also auch zeitlich diskontinuierlich verteilt und die Teile des Äthers als gegenseitig durchdringlich angenommen haben, wonach jede Dynamide wie für sich allein wirken kann. Denn die Querströmungen, welche von zwei einander benachbarten, entgegengesetzt orientierten Dynamiden ausgehen, werden in zeitlicher Abwechselung auf eine dritte, entfernte Dynamide wirken, so daß die Einzelwirkungen ungestört mit ihren Absolutwerten (nicht geometrisch) zu einem zeitlichen Mittelwert der Kraft sich addieren. Voraussetzung ist dabei, daß die Dynamiden fähig sind, genügend schnell mit der Orientierung ihrer Strombahnebenen den einzelnen Ätherteilen zu folgen, welche alsdann, mit dem Eintritt der Orientierung (vermöge der Krümmung ihrer Bahn) im Sinne der Anziehung treibend wirken.

Dieses schnelle Folgen in der Orientierung muß für die Dynamiden aller Atome in genügend nahe gleicher Weise angenommen werden, wenn die experimentell konstatierte Massenproportionalität der Gravitation erklärt sein soll, und es ist dagegen auch kein Einwand zu sehen. Das Folgen kann nur mit sehr geringen Amplituden geschehen, entsprechend der außerordentlichen Kleinheit der Gravitations-

25) Wirkungen wie die Perihelverschiebung des Merkur folgen, wenn man außer der Ausbreitung mit Lichtgeschwindigkeit noch annimmt, daß die Dynamiden des Bewegten (Merkur) von der Relativgeschwindigkeit gegen den Äther abhängige Veränderungen erleiden (Rotationsgeschwindigkeit und Momente), was aber im Sinne der Gültigkeit des (einfachen und des beschränkten allgemeinen) Relativitätsprinzips ist, also von vornherein in der Dynamik des Äthers enthalten sein müßte, sobald dieselbe vollständig und richtig gefaßt ist.

kraft aller Massen von nicht außerordentlicher Größe und auch entsprechend der Tatsache, daß gewöhnliche, geordnete starke Magnetfelder keine merkliche Gravitationskraft, sondern nur die der magnetischen Permeabilität entsprechende, speziell als „magnetisch" bekannte Kraft ausüben, welche von solchen Kreisströmen des Materials herrührt, die bei genügender Zeit in großer Amplitude der orientierenden Wirkung des Feldes folgen können. Dementsprechend ist auch der Nachweis der magnetischen Kräfte der Einzeldynamiden, als deren Resultat wir die Gravitation ansehen, durch Magnetnadeln, Eisenstücke oder Induktionskreise an Galvanometern ausgeschlossen; denn alle diese Vorrichtungen besitzen nicht die genügende Schnelligkeit bzw. Empfindlichkeit der Reaktion auf die Einzelteile des Äthers, welche von einzelnen Dynamiden in Bewegung gesetzt sind; sie reagieren nur auf die zeitlich genügend andauernden Wirkungen sehr vieler gleichgerichtet kreisender Elektronen [26]).

Wesentlich ist in dem soeben skizzierten elektromagnetischen Bilde der Gravitation nur das Folgende: 1. Die Materie besteht aus kreisenden Elektronen (Dynamiden), 2. je zwei Dynamiden wirken wie Kreisströme aufeinander, 3. die Ebenen dieser Kreisströme können kleine Drehungen ausführen, 4. das Magnetfeld dieser elementaren Kreisströme erfüllt nicht kontinuierlich den Raum, sondern ist räumlich und zeitlich intermittierend.

Zur Veranschaulichung dieser wesentlichen Züge des Bildes kann folgendes Modell dienen. Der anziehende Körper ist durch einen Kreisstrom von etwa 60 cm Durchmesser, vertikal stehend, mit etwa 400 dickdrahtigen Windungen dargestellt. Der angezogene Körper ist ein ebensolcher Kreisstrom, jedoch leichter, von dünnerem Draht, und beweglich aufgehängt. Die Aufhängung sieht zweierlei Beweglichkeit vor: 1. Drehung um einen Durchmesser des Kreisstromes als Achse und 2. Abstandsänderung gegenüber dem anziehenden, fest aufgestellten Kreisstrom. Die Anfangslagen der beiden Kreisströme relativ zueinander sind beliebig; der Abstand beträgt einige Meter. Ist die erstgenannte Beweglichkeit des aufgehängten Kreisstroms durch eine geeignete Feststellvorrichtung aufgehoben, so kann je nach der Richtung der Ströme in

---

26) Hier zeigt sich auch zugleich, daß die **Maxwellschen** Gleichungen keineswegs die Gravitation zu umfassen brauchen — obgleich wir dieselbe als magnetische Kraft erklären —; denn diese Gleichungen stellen erschöpfend eben nur solche Erscheinungen dar, in welchen Unzahlen von Elektronen gleichgerichtet wirken (vgl. „Über Äther und Materie", 1911, S. 34).

den beiden Leitern nur Anziehung oder Abstoßung resultieren. Wendet man den Strom im feststehenden Kreise in gleichen (nicht allzu großen) Zeitintervallen, z. B. alle Sekunden, so erfolgt (bei konstant fortfließendem Strom im beweglichen Leiter) im Endresultat weder Annäherung noch Abstandsvergrößerung der beiden Kreise voneinander. Hat jedoch der aufgehängte Kreis seine volle Beweglichkeit, so macht er bei jeder Stromwendung im festen Kreise eine kleine Drehung im Sinne gegen die Parallelstellung der beiden Ströme hin, wodurch die anziehende Wirkung überwiegt und dauernde Annäherung der beiden Kreise bis zum Zusammentreffen erfolgt. Das Hin- und Herwenden des Stromes im festen Kreise ist dabei Abbild der Intermittenz der Dynamidenfelder und gleichzeitig der ganz beliebigen Orientierung der beiden durch die Kreisströme dargestellten Dynamiden gegeneinander.

Sollte der im Vorstehenden auch in bezug auf die Gravitation skizzierte, an der angegebenen Stelle eingehender entwickelte Äthermechanismus noch nicht genügen, d. h. sollte er sich noch nicht in Gleichungen fassen lassen, welche alle diesem Mechanismus qualitativ schon zugeschriebenen Leistungen auch quantitativ in solcher Weise ergeben, daß die Maxwellschen Gleichungen als Spezialfall einbegriffen sind[27]), so zweifle ich doch nicht, daß man von weiterem Ausbau dieses oder eines verwandten Äthermechanismus sich nicht wird abhalten lassen. Denn mit dem Verzicht auf den Äthermechanismus würde man im Prinzip auf alle Bilder zweiter Art und damit auf die mechanische Begreifbarkeit der Natur überhaupt verzichten. „Ich glaube nicht, daß dies geschehen wird, auch dann nicht, wenn man, um die Mechanik des Äthers klar zu haben, neben oder hinter dem Äther und seinen Teilen noch einen anderen Äther sollte einführen müssen“[28]). Solcher „Metäther“, wie ich ihn nennen möchte, wäre das allen Raum erfüllende Medium, welches die Teile des Äthers zwingt, den Bedingungen zu genügen, welche wir für ihre Bewegungen angegeben haben.

Man sollte meinen, daß derlei Gedanken positiver Art im Punkte der Fruchtbarkeit immerhin negativen Behauptungen — wie der der Über-

27) Ich bin der Meinung, daß dies genügend geschickten, mit allen Mitteln ihrer Wissenschaft ausgerüsteten Mathematikern schon jetzt möglich sein müßte. Wären die so resultierenden Gleichungen noch keine Gleichungen der Mechanik, so würde dies ihren Wert nicht vermindern, und es wäre daran zu erinnern, daß auch die Maxwellschen Gleichungen, deren Wert bekannt ist, aus Vorstellungen über Äthermechanismen sich entwickelt haben und daß sie ebenfalls keine Gleichungen der Mechanik sind.

28) a. a. O. Schlußabsatz.

flüssigkeit oder Undurchführbarkeit der Äthervorstellung — überlegen sein könnten, und daß es angesichts der Überraschungen, welche die Natur dem Forscher doch jederzeit immer wieder gebracht hat, besser ist, einen Weg noch als offen hinzustellen, statt ihn ohne zwingenden Grund für verschlossen zu erklären. Hat man nicht zu einer noch nicht lange vergangenen Zeit geglaubt, die Atome der Materie als zu „hypothetisch“ möglichst vermeiden zu müssen [29]? und untersucht man nicht heute dennoch mit größtem Erfolge die Bewegungen der Atome in allen Aggregatzuständen nicht nur, sondern auch die Bewegungen der inneren Bestandteile der Atome, deren Annahme — zumal in der heute geläufigen Ausführlichkeit — nicht lange vorher noch für sehr fernliegend gegolten hätte, wie in der Tat W. Webers frühe Betrachtungen über „positive und negative elektrische Teilchen“ als Atombestandteilen seinen Zeitgenossen offenbar so fremdartig oder hoffnungslos erschienen sind, daß sie nachträglich erst wieder ausgegraben werden mußten, als diese Teilchen durch nicht vorausgesehene Erscheinungen von neuem ihre Existenz gemeldet hatten?

---

29) Bunsen vermied es gänzlich, von den Atomen zu reden — und Helmholtz und besonders Kirchhoff standen ihm darin nahe —; er vermied auch die Atomgewichte, indem er zur Bezeichnung der chemischen Verbindungen ausschließlich der Äquivalentformeln sich bediente.

Radiologisches Institut Heidelberg. (Der wesentliche Inhalt des Vorliegenden mit den in der Einleitung zusammengefaßten Hauptpunkten war bereits im Juli 1917 niedergeschrieben und im Oktober 1917 im Heidelberger Physikal. Seminar vorgetragen worden, wobei auch das Gravitationsmodell vorgeführt worden ist.)

(Eingegangen 10. Februar 1918.)

Kritisch-experimentelle Untersuchungen über absolute Strahlungsmessungen.

Von **Walther Gerlach.**

(Mit 6 Figuren.)

Inhaltsübersicht: I. Allgemeine experimentelle Grundlagen (Strahler, Empfänger, Absorption). II. Methoden (Bolometer, Thermosäule, Vergleich beider, Thermometrische-thermoelektrische Methoden, Abkühlungs-Kompensationsmethode). III. Resultate der σ-Bestimmungen. IV. Quantitative Folgerungen über die Werte anderer Konstanten. V. Die Strahlung der Hefnerlampe.

Die folgenden Ausführungen behandeln die Frage, welche Anforderungen an die experimentelle Ausführung absoluter Strahlungsmessungen zu stellen sind. Sie bilden eine Erweiterung des von Coblentz[1]) in diesem Jahrbuch gegebenen zusammenfassenden Berichts. Mit einer — bisher als einwandfrei zu bezeichnenden — Methode sind neue absolute Messungen der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers bei Strahlungstemperaturen von 0° bis 450° C ausgeführt, über deren Ergebnisse gleichfalls berichtet wird.

I. Kapitel.

§ 1. Allgemeine experimentelle Grundlagen.

a) Strahler.

Das erste Erfordernis bei der Ausführung absoluter Strahlungsmessungen zur Untersuchung der Strahlungsgesetze ist ein einwandfreier schwarzer Körper als Strahler. Ein solcher muß vor allem drei Bedingungen genügen: 1. Er soll vollkommen „schwarz“ oder wenigstens vollkommen „grau“ sein; im letzteren Falle muß die Abweichung seines Emissionsvermögens von dem Idealwert 1, die nach der Definition des „grauen“ Körpers für alle Wellenlängen die gleiche ist, bekannt sein. 2. Seine Temperatur muß im Innern des ganzen Hohlraumes bekannt und gleichförmig sein. 3. Er muß durch äußere Packung so gut wärmeisoliert sein, daß er auch für längere Messungen in hinreichendem Maße konstante Temperatur hält.

Es darf heute als experimentell möglich angesehen werden, schwarze Körper, welche die drei vorstehend gegebenen Bedingungen erfüllen,

1) W. W. Coblentz, dieses Jahrbuch **10**, 340, 1913.

ohne allzugroße Schwierigkeit herzustellen, wenn man sich auf einen Temperaturbereich bis etwa 500 ^{0} C beschränkt. Mit höherer Temperatur wachsen die Schwierigkeiten ganz bedeutend, und etwa bei 1000 ^{0} C scheint eine wirkliche Sicherheit über die Brauchbarkeit der Strahler verschiedener Konstruktion nicht mehr zu bestehen. Für niedere Temperaturen wird man am besten den Strahler durch Einsenken in Flüssigkeits- oder Dampfbäder heizen. Aber auch im Gebiete von über 100 ^{0} C kann ein elektrisch geheizter schwarzer Körper gute Dienste tun. Für höhere Temperaturen bleibt nur die Möglichkeit elektrischer Heizung, da Gold- oder Platinschmelzbäder, wie sie gelegentlich verwendet wurden, wohl zu selten zur Verfügung stehen dürften. Die Temperaturmessung erfolgt im allgemeinen mit Thermoelementen, die an eine Normalskala angeschlossen sind. Auch hier ist große Vorsicht geboten, da die Temperaturfunktion der elektromotorischen Kraft sich mit der Zeit oft stark ändert. Durch die Temperaturskala selbst kommt über 1000 ^{0} eine neue Unsicherheit zu den genannten hinzu, so daß für Präzisionsmessungen schwarze Körper niederer Temperatur zu empfehlen sind, selbst auf die Gefahr hin, daß dann für die Strahlungsmessung nur relativ wenig Energie zur Verfügung steht. Man wird aber durch Verbesserung der Meßinstrumente eher größere — und auch für exakte Messungen hinreichende — Empfindlichkeit erhalten, als die bedeutenden und unübersichtlichen Fehlerquellen bei Verwendung schwarzer Strahler hoher Temperatur eliminieren können. — Wie sich aus dem Verhältnis der Öffnung des Strahlers zu seiner gesamten inneren Oberfläche leicht berechnen läßt, ist es möglich, eine nahezu vollkommen schwarze Emission zu erreichen. Experimentell ist zu prüfen, ob die Strahlung — bei gleichmäßig temperiertem Hohlraum — aus allen Richtungen der Öffnung die gleiche ist; ein Maß für die Güte der Schwärzung des Strahlers läßt sich auch dadurch erreichen, daß man die Gesamtstrahlung bei stetig verkleinerter Blende vor der Strahleröffnung mißt: Bei streng schwarzer Strahlung muß dann das Verhältnis der Strahlungsenergie zur Blende konstant sein; eventuell läßt sich aus solchen Versuchen die an der Schwärze des Strahlers anzubringende Korrektion ermitteln. Auch in bezug auf die Schwärze des Strahlers werden die Schwierigkeiten bei hoher Temperatur (1000 ^{0} und mehr) ganz bedeutend größer. Wie sehr vorsichtig man da sein muß, zeigen die umfangreichen Messungen Valentiners[1]) an schwarzen Körpern verschiedener Konstruktion.

1) S. Valentiner, Ann. d. Phys. **31**, 275, 1910.

b) Empfänger.

Die idealen Schwärzungsbedingungen bei dem die Strahlung messenden Empfänger herzustellen, ist ungleich schwieriger. Man ist aus experimentellen Gründen bei der Mehrzahl der Methoden darauf angewiesen, Flächenempfänger anzuwenden, deren dem Strahler zugewandte Fläche geschwärzt ist. Als Schwärzungsmittel kommen elektrolytisch niedergeschlagenes Platinmohr und Ruß in Betracht. Beide Substanzen scheinen wenigstens nicht allzu selektiv zu sein, wenn auch ihr Absorptionsvermögen recht bedeutend vom Einheitswerte abweicht. Für sehr lange Wellen werden beide Substanzen, vor allem Ruß, durchsichtig. Übereinstimmende Resultate sind hierüber noch nicht erzielt, was auch bei der Ungleichmäßigkeit dieser Materialien schwierig sein dürfte. Im Wellenlängengebiet von 1—12 μ wird man mit meist hinreichender Genauigkeit einen Reflexionsverlust vou 1,5—2 Proz. anzunehmen haben. Verlangt man höhere Genauigkeit, so muß für jede Schwärzung und jeden Wellenbereich eine Reflexionsmessung durchgeführt werden. Bei Verwendung von Ruß ist größte Vorsicht geboten. Schon Kurlbaum wies darauf hin, daß das schlechte Wärmeleitvermögen des Rußes ($K = 57 \times 10^{-6}$, also nahe dem der Luft!) ein erhebliches Temperaturgefälle in der Schwärzungsschicht eines Bolometers bedingt. So bestimmte er[1]) für eine Rußschicht von 1,3 mg $\times$ cm^{-2} und eine Temperaturerhöhung der äußeren Schicht von etwa 4^0 eine Temperaturdifferenz zwischen dieser und dem Bolometer von 0,068^0, also 1,7 Proz., während die entsprechende Differenz bei Platinmohr nur 0,016^0 betrug. Dieses Temperaturgefälle kann aber abnorm große Werte annehmen, wenn die Rußschwärzung sich auf einem im Vakuum befindlichen Empfänger (oder Strahler) befindet. In der folgenden Tabelle I und Fig. 1 sind solche Messungen des Verfassers wiedergegeben. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: In einem evakuierbaren Gefäß waren zwei Bolometer nebeneinander so angeordnet, daß beide mit derselben Strahlung bestrahlt werden konnten. Das eine Bolometer war mit Platinmohr, das andere mit Ruß geschwärzt. Die Strahlung, welche auf die Bolometer fiel, wurde nach einer dem von Kurlbaum angegebenen Verfahren ähnlichen Methode absolut gemessen. Das Resultat war: Während das Platinmohr-geschwärzte Bolometer vom Druck unabhängige, also „absolute" Angaben machte, wichen die Werte für die Rußschwärzung in einem bestimmten Druckbereich ganz wesentlich von dem richtigen Wert ab, und zwar waren sie kleiner. Wie durch andere

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 67, 846, 1899; Ann. d. Phys. 2, 546, 1900.

Versuche festgestellt wurde, ist die Abweichung vom Normalwerte um so größer, je dicker die Rußschwärzung ist; auch hängt sie vom Gas ab, wie die Kurve *C* (in Wasserstoff aufgenommen) zeigt.

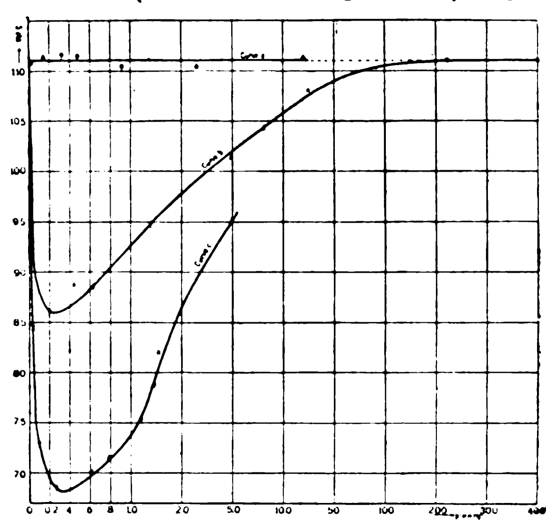


Fig. 3.
Bolometerversuche; Abhängigkeit der absoluten Angaben vom Gasdruck.
Kurve *a* Platinmohrschwärzung in H_2,
„ *b* Rußschwärzung in Luft,
„ *c* Rußschwärzung in H_2.

Fig. 1.

Tabelle I.

Bolometrische Messungen. Wert der absoluten Strahlungsgröße in relativem Maße: 111,0.

Druck	Ruß in Luft Proz.	Ruß in H_2 Proz.
0,000	—	+ 0,0
0,001	— 7,9	— 8,3
0,02	— 12,5	— 16,7
0,1	— 18,9	— 34,7
0,2	— 21,6	— 36,4
0,3	— 22,3	— 38,1
0,4	— 21,6	— 37,8
0,5	— 20,8	— 37,4
1,0	— 17,5	— 33,9
2,0	— 14,4	— 21,6
5,0	— 8,7	— 14,4
10,0	— 6,2	— 8,1
50,0	— 2,0	—

Umfangreichere Messungen, über die früher in den Annalen der Physik berichtet wurde, führten zu dem Ergebnis, daß die Erwärmung eines rußgeschwärzten Metallbleches bei konstanter Strahlungsintensität, welche auf den Ruß auftrifft, in einem bestimmten „kritischen" Druckgebiet kleiner ist als bei höheren und tieferen Drucken; umgekehrt ist die Temperaturerhöhung dieses Bleches bei elektrischer Heizung im gleichen kritischen Gebiet größer als bei höheren und niederen Drucken. Das kritische Druckgebiet erstreckt sich von etwa 200 mm bis zu etwa 0,005 mm, die maximale Differenz liegt bei 0,1—0,6 mm. Bei dem kritischen Druck ist also die Wärmeisolation des Rußes besonders gut, d. h. die seiner Oberfläche in Form von Strahlung zugeführte Energie dringt schlecht durch den Ruß zum Metall, und umgekehrt verhindert die Rußschicht bei elektrischer Heizung des Bleches die Ableitung der Wärme. — Wenn auch die Molekularvorgänge, welche für dieses merkwürdige Verhalten des Rußes in Betracht kommen, noch nicht geklärt sind[1]), so muß aus diesen Versuchen doch der Schluß gezogen werden, daß prinzipiell Rußschwärzungen für absolute Strahlungsmessungen zu verwerfen sind. Platinmohr zeigt keine Spur eines solchen Effektes, stellt also ein hinreichend gutes Schwärzungsmittel dar, dessen Selektivität gering und dessen Reflexionsvermögen — für die meisten Fälle ausreichend genau — bekannt ist.

c) Absorption.

Als dritte der allgemeinen Voraussetzungen wird die Kenntnis der Veränderungen bezeichnet, welchen die Strahlung auf dem Wege vom Strahler zum Empfänger unterworfen ist, d. h. ihre eventuelle Absorption in Luft oder den in der Luft regelmäßig, aber in jeweils verschiedenen Mengen, enthaltenen Bestandteile, vor allem in dem Kohlensäure- und dem Wasserdampfgehalt. Die Absorption der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers im Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt der Luft war bisher nur für einige wenige spezielle Fälle untersucht. Die hier mitgeteilten neuen Messungen des Verf. waren dadurch veranlaßt, daß sich eine Abhängigkeit der Strahlungskonstanten des Stefanschen Gesetzes von der Temperatur im Gebiete von 200—450° C ergeben hatte. Die Absorptionsmessungen wurden so ausgeführt, daß sowohl Strahler als Empfänger in einem evakuierbaren Raum in der Entfernung angeordnet waren, in welcher die absoluten Messungen in Luft ausge-

1) Angefangene Versuche, die aus militärischen Gründen unterbrochen werden mußten, deuten auf Radiometerwirkungen der Gasmoleküle im kritischen Druckgebiet hin.

führt wurden. Strahlungsmessungen für Temperaturen von etwa 80° C bis 450° C im Vakuum und in reiner (d. h. trockner und kohlensäurefreier) Luft ergaben vollkommen gleiche Resultate: Die Luft absorbiert also nicht. Sodann wurde die Luft mit Wasserdampf gemischt und wiederum die Strahlung im gleichen Temperaturbereich gemessen. Tabelle II und Fig. 2 gaben die diesbezüglichen Resultate. Erst bei

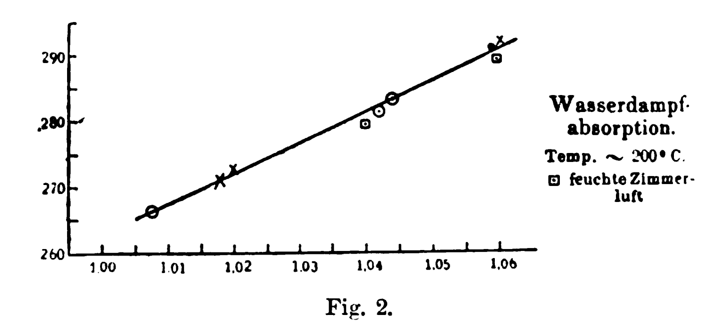


Fig. 2.

10 mm Partialdruck des Wasserdampfes ist für Strahlertemperaturen von 200° C mit Sicherheit eine Absorption nachweisbar. Größere Luftfeuchtigkeit war bei den absoluten Messungen in Zimmerluft nie vorhanden. Die Genauigkeit dieser absoluten Messungen beträgt mindestens 0,2 Proz.

Tabelle II.

Temperatur des Strahlers	Absorption bei 4 mm Partialdruck	Absorption bei 7 mm Partialdruck (feuchte Zimmerluft)	Absorption bei 10 mm Partialdruck
~100°	0 Proz.	0 Proz.	0,2 Proz. (?)
~200°	0	0,2 (?)	0,4
~300°	0	0	0
~420°	0	0	0

In Fig. 2 geben die mit [·] bezeichneten Punkte die Messungen, welche erhalten wurden, wenn das Meßgefäß mit Zimmerluft, die von Kohlensäure gereinigt war, gefüllt wurde; der Wasserdampfpartialdruck betrug 7 mm.

Messungen der Wasserdampfabsorption bei höherer Strahlungstemperatur (~ 1000°) und größeren Entfernungen hat Coblentz[1]

1) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. 12, 553, 1916.

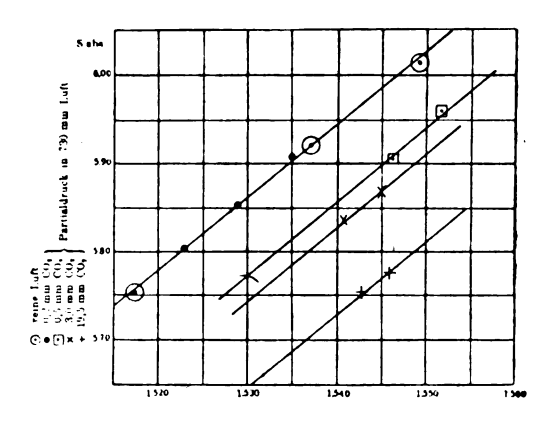


Fig. 3.

ausgeführt. Der Wasserdampfgehalt der Luft betrug etwa 13 g H_2O pro m^3, also etwa 14 mm Partialdruck. Er maß die Strahlung des schwarzen Körpers bei getrocknetem und nicht getrocknetem Strahlengang, während Strahler und Empfänger sich aber in Zimmerluft befanden. Aus seinen Versuchen sind die in Tabelle III angegebenen Mittelwerte berechnet.

Tabelle III.

	Feuchte Luft (14 mm Partialdruck H_2O)			Trockene Luft
Abstand Strahlen-Empfänger	36 cm	50 cm	125 cm	
Strahlung (in relativem Maße)	5,51	5,53	5,24	5,55
Absorption	0,7 Proz.	2,2 Proz.	5,6 Proz.	0,0 Proz.

Die Coblentzschen Absorptionswerte sind auffallend hoch, wenn auch eine erhebliche Absorption des Wasserdampfes gerade bei hohen Temperaturen des Strahlers wahrscheinlich ist. Darauf deuten auch Valentiners Messungen[1]) hin. Für die Strahlung des schwarzen Körpers von 100^0 und 450^0 erhält Valentiner bei Variation der Abstände zwischen 26 und 46 cm, bzw. 39 und 89 cm bei 50—60 Proz.

1) S. Valentiner, l. c.

Feuchtigkeit eine nur geringe Abnahme der Strahlungswerte. Dagegen deuten seine Messungen bei hohen Temperaturen ebenfalls auf Wasserdampfabsorption hin; faßt man aus seinen Tabellen die bei 1100—1300° Strahlertemperatur gemessenen Werte zusammen, so ergibt sich Tabelle IV.

Tabelle IV.

Abstand etwa	89 cm	124 cm
Strahlung	1,289	1,266
Differenz gegen 89 cm		—1,8 Proz.

Abstand etwa	89 cm	109,8 cm	126 cm
Strahlung	1,194	1,175	1,160
Differenz gegen 89 cm		—1,5 Proz.	—3 Proz.

Diesen Resultaten stehen Versuche gegenüber, welche Warburg und Müller gelegentlich ausgeführt haben, bei welchen sie keine beträchtliche Wasserdampfabsorption für Strahlertemperaturen von 1000° bis 1400° C fanden; allerdings benutzten sie auch kleinere Abstände (48—88 cm) als Valentiner. Diese Frage nach der Absorption der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers im Wasserdampfgehalt der Luft kann deshalb noch nicht als geklärt bezeichnet werden.

Der direkte Einfluß der Kohlensäureabsorption auf die Ergebnisse absoluter Messungen ist bisher nur vom Verfasser untersucht worden. Die Anordnung war die oben beschriebene; die Luft war stets sorgfältig getrocknet. Es wurde sowohl Zimmerluft auf Absorption untersucht, als auch reine Luft, welcher gemessene Mengen von Kohlensäure zugesetzt waren. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle V zusammengestellt. Der Haupteinfluß der Kohlensäureabsorption ***liegt bei*** **etwa 300° C; bei dieser Temperatur wurden deshalb einige Messungen ausgeführt, welche die Änderung der Absorption bei verschieden großen**

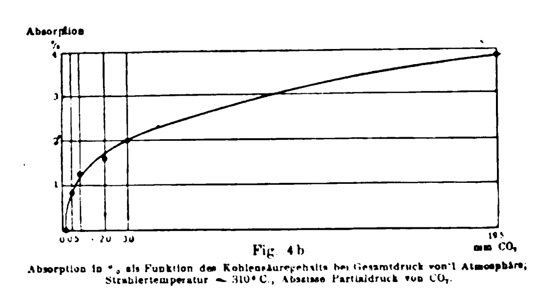


Fig. 4b

Absorption in % als Funktion des Kohlensäuregehalts bei Gesamtdruck von 1 Atmosphäre; Strahlertemperatur ~ 310° C., Abszisse Partialdruck von CO_2.

Fig. 4.

CO_2-Mengen aufklären sollen; sie sind in Tabelle VI wiedergegeben. Fig. 3 und 4 geben die zu Tab. V und VI gehören den graphischen Darstellungen.

Tabelle V.

Temp. des Strahlers	Absorption im Kohlensäuregehalt der Zimmerluft	Absorption bei Partialdruck der CO_2 0,2 mm	0,8 mm	2 mm
~100° C	0 Proz.	—	0 Proz.	—
~200°	0,2 (?)	—	—	—
~250°	0,4	—	0,4	—
~310°	1,2	0,0 Proz.	1,3	1,6 Proz.
~370°	0,8	—	1,0	—
~420°	0,7	—	1,0	—

Tabelle VI.
Temperatur des Strahlers ~310°.

Kohlensäuregehalt (mm Partialdruck)	Absorption in Proz.
0,2	0,0
0,5	0,8
0,8	1,3
2,0	1,6
3,0	2,0
19,5	3,9

Die Absorptionsmaxima der Kohlensäure, welche auf den in Betracht kommenden Wellenlängenbereich einen Einfluß haben können, liegen bei 4,4 und 14,7 μ. Infolge des schnellen Anstiegs der Energiekurven des schwarzen Körpers mit steigender Temperatur im Gebiete kurzer Wellen ist a priori eine Abhängigkeit der Absorption von der Strahlertemperatur zu erwarten. Durch graphische Integration der Energiekurven und Berechnung der Absorption läßt sich ungefähr über-

Tabelle VII.

Temp. °C	abs. ber.	abs. beob.
~100°	0,5 Proz.	0 Proz.
200°	1,3	0,2
300°	2.8	1,2
400°	2,5	0,7
500°	1,5	—

schlagen, in welcher Weise die Absorption sich mit der Strahlertemperatur ändern soll. In Tabelle VII sind die berechneten und die von mir bei Zimmerluft beobachteten Werte eingetragen. Man sieht, daß beide Zahlenreihen einen parallelen Gang zeigen.

Wie schon betont, gelten alle diese Absorptionsmessungen nur für einen Abstand von Strahler und Empfänger (33 cm). — Valentiner hat die CO_2-Absorptionskorrektion nicht berücksichtigt. Es ist naheliegend anzunehmen, daß sein um 2 Proz. zu niedriger Wert für die Strahlungskonstante beim Schwefelsiedepunkt ($\sim 450^0$ C) durch die Absorption im CO_2-Gehalt bedingt ist. Daß er auch mit wesentlich größeren Abständen gearbeitet hat, spricht weiter für diesen Grund für seine Abweichung. Wie sich aus vorstehender Diskussion ergibt, bedarf es auch hier noch weiterer Messungen, um allgemein diese Absorptionskorrektion für alle in Betracht kommenden Fälle festzustellen.

II. Kapitel.

Die Methoden.

§. 2. Die Bolometermethode[1]).

Ein möglichst vollkommen geschwärzter Metallstreifen wird durch die Strahlung eines schwarzen Körpers auf eine gemessene Temperatur erhitzt. Bei Bestrahlung durch einen zweiten schwarzen Körper niederer Temperatur wird die gleiche Temperaturerhöhung im Streifen, wie sie durch die erste Strahlung erreicht wurde, durch Joulesche Wärme erzeugt. Aus der gemessenen Größe der dazu erforderlichen elektrischen Leistung wird die Strahlung in absolutem Maße gefunden, und — unter Voraussetzung der Kenntnis der Größe der strahlenden und bestrahlten Fläche und ihres gegenseitigen Abstandes, sowie der Strahlertemperaturen die Konstante σ des Gesetzes $S = \sigma T^4$ berechnet. Zur Messung der Temperaturerhöhung des Streifens ist jede thermometrische Methode prinzipiell anwendbar.

Kurlbaum — und nach ihm Valentiner — benutzten als Empfänger mit Platinmohr geschwärzte Platin-Flächenbolometer, deren Widerstandsänderung als Maß für die Temperaturerhöhung benutzt werden soll. Es wird angenommen, daß die im Streifen aufgewendete elektrische Leistung gleich der Strahlung ist, wenn in beiden Fällen die gleiche Widerstandsänderung eintritt. Paschen[2]) hat zuerst darauf hinge-

---

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **50**, 591, 1894.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **38**, 30, 1912.

wiesen, daß diese Gleichsetzung nur dann gestattet ist, wenn die verwendeten Bolometerbleche von vollkommen gleicher Dicke sind. Das ist aber bei 1 μ dicken Blechen nicht der Fall. Schon das Vorhandensein von — meist mikroskopisch kleinen — Löchern deutet auf Ungleichmäßigkeit auch an solchen Stellen, an welchen es noch nicht zum Durchbruch gekommen ist, hin. Das Vorhandensein solcher dünnen Stellen von größeren als mikroskopischen Dimensionen läßt sich zeigen, wenn man die Bleche zu schwacher Rotglut elektrisch heizt und dann mit rot-empfindlichen Platten photographiert. Fig. 5 a u. b zeigt die Photographie eines 0,8 μ dicken Bolometerblechs, die Walzrichtung liegt senkrecht zur Streifenbreite. Fig. 5 b gibt das Bild einer zweiten Probe aus einem anderen Bleche. Die Streifen waren horizontal gestellt.

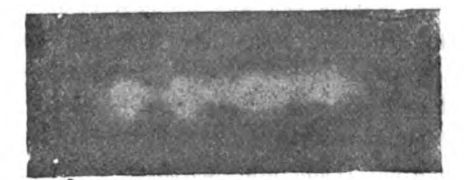


Fig. 5a.

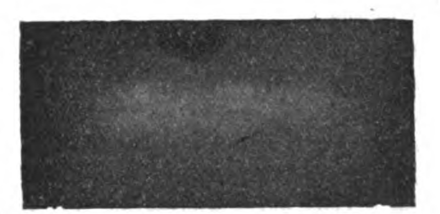


Fig. 5b.

Ein solch ungleichmäßiges Bolometer wird bei elektrischer Heizung bis zur gleichen Widerstandsänderung, wie es sie durch Bestrahlung erfahren hatte, nicht auch auf die gleiche Temperaturerhöhung wie durch Bestrahlung gebracht werden: vielmehr wird diese letztere Gleichheit schon bei geringerer Stromstärke eintreten. Die rechnerische Behandlung dieses Einwandes zeigt, daß hierdurch Fehler von mehreren Prozenten leicht erklärlich sind, und zwar wird die Strahlungskonstante zu klein ausfallen.

Wie weit diese Fehlerquelle die Resultate Kurlbaums und Valentiners gefährdet hat, läßt sich quantitativ nicht angeben. Um ein

Urteil über die Größe der möglichen Abweichungen zu bekommen, hat der Verfasser vergleichende Strahlungsmessungen zwischen der Bolometermethode und einer anderen ähnlichen Methode ausgeführt, bei welcher die Temperaturerhöhung nicht aus der Widerstandsänderung berechnet, sondern direkt thermoelektrisch gemessen wurde. Diese Versuche werden in § 5 näher behandelt werden. Kurlbaum[1]) gibt die Berechtigung des Paschenschen Einwandes zu, bestreitet aber, daß die Ungleichmäßigkeit seiner Bolometer einen wesentlichen Einfluß auf sein Resultat gehabt hat. Er wiederholt die Glühversuche an seinen Bolometern und mißt die in ihnen auftretenden Temperaturdifferenzen pyrometrisch. Er findet bei einer mittleren Gesamttemperatur von 600°—700° C die größte auftretende Temperaturdifferenz zu 23°, entsprechend einer Widerstandsdifferenz von 5,2 Proz. Hieraus berechnet sich nach Paschens Formel ein Fehler von nur wenigen Promille. Jedoch kann diese Messung Kurlbaums endgültige Klärung nicht bringen, weil der Beweis fehlt, daß auch bei sehr geringer Gesamttemperaturerhöhung die Differenz zwischen dicken und dünnen Stellen die gleiche ist wie bei Glühtemperatur, bei welcher die erhöhte Konvektion wesentlich zum Ausgleich der Temperaturdifferenzen beiträgt. Diesbezügliche qualitative Messungen des Verfassers mit Thermosonden zeigen, daß die genannten Temperaturdifferenzen bei niederer Gesamttemperatur ganz wesentlich größer werden.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle in der bolometrischen Methode liegt in der gegenseitigen Beeinflussung der sich teilweise überdeckenden Bolometerstreifen. Hierdurch wird ein erheblicher Teil des Bolometers durch direkte Strahlung nicht erwärmt, während die elektrische Heizung alle Teile gleichmäßig erwärmt. Außerdem beeinflussen sich aber die übereinanderliegenden Teile durch Konvektion und Wärmeleitung sowie durch Strahlung. Verfasser führte Messungen mit einer Anordnung aus, bei welcher der Abstand der beiden Bolometer zueinander verändert werden konnte. Waren zwei Streifen etwa 0,5 mm voneinander entfernt, so wurde der Strahlungswert zu 6—7 Proz. zu niedrig gemessen, während eine Vergrößerung des Abstandes auf 2 mm diese Differenz auf 0,5 Proz. herunterdrückte. Wie weit diese Fehlerquelle, deren Möglichkeit erwiesen ist, auf die bolometrischen Messungen einwirkt, ist nur an den Bolometern selbst zu untersuchen, mit denen die Messung ausgeführt wurde.

Ein dritter Einwand des Verfassers gegen die bolometrische Me-

1) F. Kurlbaum, Verh. d. D. phys. Ges. 14, 576 u. 792, 1912.

thode betrifft die von Kurlbaum und Valentiner angewendete Methode des „ersten Ausschlags", d. h. die Widerstandsänderung wird durch den ersten Ausschlag des Brückengalvanometers beurteilt, und damit vorausgesetzt, daß die Widerstandsänderung bei Bestrahlung und bei Stromheizung gleich schnell erfolgt. Wie gezeigt werden kann, erfolgt aber die Widerstandsänderung bei Stromheizung schneller als bei Strahlungsheizung, abgesehen von der Unsicherheit, welche dadurch eintritt, daß die Einschaltung des Stromes plötzlich, die Öffnung der Klappe zur Zulassung der Strahlung aber zweifellos langsamer erfolgt. Die folgende Figur zeigt das Resultat dieser Messungen.

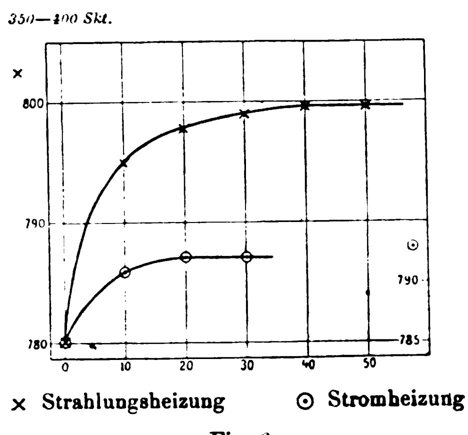


Fig. 6.

Es wurde darauf folgender Versuch gemacht: Mit einem einwandfreien Bolometer wurde die Strahlung absolut gemessen, wenn einmal der erste Ausschlag des Galvanometers als Maß der Widerstandsänderung genommen, im anderen Fall auf konstanten Ausschlag nach Erreichung des Wärmegleichgewichts eingestellt wurde. Das Bolometer wurde also jedesmal so stark geheizt, daß die genannten Ausschläge bei Bestrahlung und Heizung einander gleich waren. Es ergab sich mit der ersten Methode jedesmal eine kleinere zur Kompensation erforderliche Stromstärke, und demnach bei der Methode des ersten Ausschlags eine zu kleine Strahlungsgröße. Die Größe dieser Fehlerquelle hängt natürlich ab von der Schwingungsdauer des Galvanometers und der Trägheit des Bolometers, sie kann aber um mehrere Prozent zu kleine Werte ergeben [1]).

1) Vielleicht deutet auf das Vorhandensein dieser Fehlerquelle die

§ 3. Die Thermosäulenmethode.

Statt indirekt aus der Widerstandsänderung eines Metallstreifens auf seine Temperaturerhöhung zu schließen, kann man die Temperaturerhöhung direkt thermoelektrisch messen. Ångström[1]) hat diese Methode angegeben und dadurch verwirklicht, daß er an dem zu bestrahlenden Streifen ein Thermoelement anlegt. Um zu vermeiden, daß man durch das Thermoelement den Streifen an einer Stelle dicker macht und um die mittlere Temperaturerhöhung über den ganzen Streifen zu messen, verwendet man nach Paschens Vorschlag weit besser eine vom Streifen durch eine sehr dünne Luftschicht getrennte Thermosäule, deren Lötstellen gleichmäßig über den ganzen Streifen verteilt sind. Der Streifen wird zunächst auf der einen Seite durch Strahlung geheizt, und die von ihm nach der entgegengesetzten Seite fortgehende Wärme (Strahlung, Leitung und vor allem Konvektion) wird durch ein mit der Thermosäule direkt verbundenes Galvanometer gemessen. Dann wird ihm, während der erste schwarze Strahler gegen einen zweiten niederer Temperatur vertauscht ist, soviel elektrische Energie zugeführt, daß die jetzt von ihm weggehende Wärme gleich ist der bei Bestrahlung mit dem ersten Strahler. Demnach liegt ein wesentlicher Vorteil dieser Methode darin, daß auch ungleich dicke Streifen keine Fehlerquellen enthalten, wie auch durch direkte Messung einer Normalstrahlung mit möglichst gleichförmigen und mit absichtlich ungleichförmig gemachten Streifen bewiesen ist.

Gegen die Messungen des Verf. mit dieser Methode wurde von Valentiner[2]) eingewendet, daß bei Vermeidung einer Klappe zur Strahlungszulassung und dem Abwarten des Wärmegleichgewichts, welches nach $^1/_2$—1 Minute eintrat, die Umgebung der Thermosäule sich erwärmen kann, und so zu große Strahlungswerte erhalten würden. Durch mannigfache Variation der Versuchsmethoden, z. B. auch durch Anwendung einer Klappe nach Valentiners Angaben, ließ sich aber kein solcher Fehler nachweisen. Es war vielmehr durch Verwendung dicker metallischer Diaphragmen und Fernhalten aller schlechten Wärmeleiter aus dem Strahlengang gelungen, auch bei dauernder Bestrahlung vollkommen konstante Temperatur der Thermosäule zu erreichen. Auch

---

Differenz der Resultate von Kurlbaum und von Valentiner hin, denn ersterer maß mit 6″, letzterer mit 12″ Schwingungsdauer, und ihre Resultate differieren um ∾ 2 Proz.

1) K. Ångström, Act. Reg. Soc. Upsala 1893, Juni.

2) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 39, 489, 1912.

die vollkommene Gleichheit der Thermosäulengalvanometer-Einstellungskurven bei Strahlungs- und Stromheizung zeigt, daß in beiden Fällen gleiche Verhältnisse der äußeren Wärmeabgabe vorlagen. Die Temperaturerhöhung des Streifens wurde bei 100°-Bestrahlung zu etwa 0,003° gefunden, eine durchaus zu vernachlässigende Größe. Auch bei Variation der Strahlungsintensität von 1 : 40 konnte kein Effekt gefunden werden, welcher auf eine solche Fehlerquelle hinwies. — Der Ausschlag des Thermosäulengalvanometers erwies sich als streng proportional der dem Streifen zugeführten elektrischen Energie und — bei Bestrahlung mit konstanter Intensität — der Breite des die Empfängerfläche definierenden Spaltes. Allerdings ist zu beachten, daß die abschirmenden Spaltbacken nicht zu nahe am Streifen liegen, wodurch sie Wärme von ihm ableiten können[1]). Eine Schwierigkeit bei dieser Anordnung liegt in der Frage, ob der Streifen auch in der Längsrichtung abgeblendet werden darf. Es erwies sich als notwendig, den Streifen in seiner ganzen Länge von der einen bis zur anderen Auflagefläche zu bestrahlen.

Coblentz[2]) glaubte hierin einen Punkt zu sehen, welcher die Angaben der absoluten Thermosäule fälschte und änderte deshalb die im übrigen in allen Teilen unverändert übernommene Methode dahin ab, daß er einige Millimeter von den Auflageflächen entfernt die Potentialdrähte zum Streifen hinführte und nur die zwischen ihnen liegende Fläche in Rechnung zog. Das veranlaßte den Verfasser, auch über diesen Punkt neue Kontrollversuche zu machen, welche auch die Coblentzschen Bedenken erledigten: Die Coblentzsche Anordnung (Potentialdrähte einige Millimeter von den Enden entfernt) und die des Verfassers (Potentialdrähte am Ende des Streifens) geben exakt die gleichen Werte. Auch Messungen mit 27 mm langem und 8 mm langem Streifen ergeben Strahlungswerte für eine konstante Quelle, welche sich exakt wie die bestrahlten Flächen verhalten. Es darf also behauptet werden, daß gegen die absolute Thermosäulenmethode noch kein Einwand erhoben worden ist, der einen Zweifel an den mit ihr erhaltenen Resultaten rechtfertigt.

§ 4. Vergleich der bolometrischen Methode mit der Thermosäulenmethode.

Zur Prüfung der oben gemachten Einwände gegen die Bolometermethode und zum Vergleich einer einwandfreien Bolometermethode mit

1) Ein in den ersten σ-Bestimmungen von Coblentz offenbar auftretender Fehler.

2) W. W. Coblentz, Phys. Ztschr. 15, 762, 1914.

der Thermosäulenmethode wurden beide derart kombiniert, daß als Streifen der letzteren Methode ein Platinbolometer verwendet wurde, dessen Temperaturänderung sowohl in einer Wheatstone-Brücke durch die Widerstandsänderung als auch mit einer Thermosäule thermoelektrisch gemessen werden konnte. Eine konstante Strahlungsquelle wurde so nacheinander nach beiden Methoden absolut gemessen. Einige der Resultate sind im folgenden zusammengestellt:

ungleich dicker Bolometerstreifen; absolute Werte der Strahlung
bei Bolometermethode . . $S = 4{,}179$ }
bei Thermosäulenmethode . $S = 4{,}275$ } Diff. 2,3 Proz.

gleichmäßiger Bolometerstreifen; absolute Werte der Strahlung
bei Bolometermethode . . $S = 8{,}073$ }
bei Thermosäulenmethode . $S = 8{,}072$ } Diff. 0 Proz.

Während also bei gleichförmigen Streifen die beiden Methoden — Bolometer- und Thermosäulenmethode — die gleichen Absolutwerte ergeben, mißt bei ungleichförmigen Streifen die Bolometermethode zu kleine Strahlungsgrößen. Damit ist der Paschensche Einwand auch experimentell nachgewiesen.

§ 5. Thermometrisch-thermoelektrische Methoden.

Bei diesen kürzer zu besprechenden Methoden — denn sie sind vorerst weniger für absolute Präzisionsmessungen geeignet als die soeben besprochenen — dienen als Empfänger ebenfalls schwarze Körper, deren Temperaturerhöhung — bedingt durch die einfallende Strahlung — thermoelektrisch oder thermometrisch bestimmt wird. Zu letzterem Zwecke sind die Empfänger direkt in die Flüssigkeitsreservoire der Thermometer eingebaut. Die absolute Eichung dieser „Hohlkörperempfänger" erfolgt durch elektrische Heizung einer Spule, welche entweder um denselben herumgewickelt oder in ihm angebracht wird. Für jede Heizung wird dann die Temperaturerhöhung bzw. der thermometrische Gang bestimmt, und so der Wert interpoliert, welcher das Verhalten des Empfängers bei Bestrahlung wiedergibt. Zahlreiche Versuche mit solchen Methoden sind ausgeführt; allein die Keenesche[1]) Bearbeitung kann aber Anspruch auf besondere Beachtung machen. Denn er hat sehr genau untersucht, in welcher Weise die elektrisch zu heizende Eichungsspule angebracht werden muß, um die gleiche Art der Erwärmung des Empfängers wie bei Strahlungsheizung zu gewährleisten. Alle Anordnungen, in welchen der Empfänger durch äußere Spulen

1) Keene, Proc. Roy. Soc. A. 88, 49, 1913.

geheizt wird, sind bedenklich, wenn nicht fehlerhaft. Das gilt im besonderen dann, wenn der Heizdraht von der Thermometerflüssigkeit umspült ist, oder allgemein dann, wenn die Gelegenheit der Wärmeableitung nach außen besonders günstig ist. Dann werden zu hohe Stromstärken zur Kompensation einer Strahlungserwärmung erforderlich und demgemäß zu hohe Werte für die zu messende Strahlung erhalten. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung sind auch mit allen derartigen Methoden weitaus zu hohe Werte erhalten worden. Keene, der, wie schon erwähnt, die zweifelhafte Heizungsart nicht anwendet, hat auch eine zweite Verbesserung dadurch erreicht, daß er zwei gleiche Thermometerempfänger gleichzeitig beobachtet, deren einer die durch Strahlung oder Strom zugeführte Energie und deren anderer die Korrektion wegen eines allgemeinen Ganges — etwa durch Temperaturänderung der Zimmerluft — direkt zu messen gestattet. Auch Puccianti[1]) hat eine Methode angegeben, die sich bei weiterer Vervollkommnung vielleicht zu einer Präzisionsmethode ausbilden läßt; er wickelt nämlich parallel zum Heizdraht einen, die Temperaturerhöhung durch seine Widerstandsänderung messenden Eisendraht. Er bekommt so wenigstens ein Maß für die mittlere Erwärmung, während z. B. Féry nur die Temperatur eines Punktes seines Empfängers bestimmt. Die von Féry bzw. Féry und Drecq vertretene Anschauung, daß ebene geschwärzte Flächen ein Reflexionsvermögen von 18 Proz. haben sollen, steht ganz isoliert in der Literatur. Ihre Behauptung stützt sich auf qualitative Beobachtungen, bei denen die veränderte Wärmeleitung und Konvektion der von ihnen verglichenen glatten und gefalteten Bleche wohl kaum berücksichtigt wurde. Eine sehr komplizierte Methode von Bauer und Moulin bedarf in vielen Punkten der Nachprüfung. Wesentlich dürfte die Fehlerquelle sein, die darin liegt, daß sie annehmen, ein sehr dünnes Platinblech (höchst ungleichmäßig nach ihren eigenen Photographien) hätte bei Glühen in Luft und Vakuum die gleiche Temperaturverteilung; das ist aber infolge der im Vakuum wegfallenden Konvektion keineswegs der Fall.

§. 6. Die Abkühlungs-Kompensationsmethode.

Eine gänzlich andere Präzisionsmethode haben Shakespeare und nach ihm, mit einigen wesentlichen Verbesserungen, Westphal ausgearbeitet. Einem schwarzen Strahler wird, während er rings von einem zweiten schwarzen Körper, der auf konstanter Temperatur ge-

1) Nuov. Cim. (6) 4, 31 u. 322, 1912.

halten ist, umgeben ist, eine gemessene elektrische Energie zugeführt; die von ihm angenommene Temperatur wird bestimmt. Der dann erreichte Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß die dem Strahler zugeführte elektrische Energie gleich ist der durch Strahlung, Leitung und Konvektion von ihm weggehenden Wärme. Um den Betrag elektrischer Energie zu erhalten, welcher nur dem durch Strahlung weggehenden Anteil entspricht, wird ein zweiter vollkommen gleicher Strahler, aber mit spiegelnder statt schwarzer Oberfläche, elektrisch auf dieselbe Temperatur erhitzt. Unter der Annahme, daß die Wärmeverluste durch Konvektion und Wärmeleitung bei beiden Körpern gleich groß sind, ergibt sich aus der Differenz der in beiden Fällen aufgewendeten elektrischen Leistung, der Temperatur der beiden Körper und dem Emissionsvermögen der schwarzen und blanken Oberfläche die Strahlungsgröße in absolutem Maße. Shakespeare arbeitet bei Atmosphärendruck, Westphal prinzipiell besser bei einem Druck von etwa 1 mm. Bei ihm fallen deshalb die Konvektionsverluste wesentlich fort, so daß der Strahlungsanteil in der gesamten weggeführten Energie wesentlich größer ist als bei Shakespeare.

Aber auch Westphals Methode dürfte noch nachzuprüfende Punkte enthalten. Es ist noch nicht untersucht, ob die von einer blanken und einer geschwärzten, also rauhen Fläche bei einem Druck von 1 mm fortgeleitete Wärme bei gleicher innerer Temperatur des Strahlers die gleiche ist, wobei auch gesagt sein soll, daß ja auch die äußere Temperatur der Schwärzungsschicht, welche als Strahlertemperatur bekannt sein soll, nicht die des inneren Metallmantels zu sein braucht. Knudsens Versuche und die Messungen des Verfassers über die Anwendbarkeit verschiedener Schwärzungsmittel lassen hier eine vorher unbekannte Fehlerquelle erwarten. Des weiteren bestimmt Westphal das Emissionsvermögen seiner schwarzen Schicht bei Atmosphärendruck. während es einwandfrei nur bei dem Druck zu bestimmen ist, bei welchem der Strahlungsverlust gemessen wird. Auch hier kann durch veränderte Wärmeleitungs- und Konvektionsverluste (letztere treten ja bei seiner Emissionvermögensmessung hinzu, während sie bei der Strahlungsmessung vermieden sind) bei den verschiedenen Drucken ein modifiziertes „scheinbares“ Emissionsvermögen bestimmt werden. Schließlich ist es wohl kaum ohne Kontrollversuche gestattet, Kurlbaums Versuche über die Temperaturdifferenz in Schwärzungsschichten bei Atmosphärendruck auf die gänzlich veränderten Wärmeleitungsverhältnisse im Vakuum zu übertragen. — Es bedarf hier also noch zahlreicher, wohl recht schwieriger Kontrollversuche, bis von dieser sehr übersicht-

lichen und exakten Methode ausschlaggebende Resultate erwartet werden können.

III. Kapitel.

§ 7. Die Resultate.

Auf Grund der in den vorangehenden Kapiteln gegebenen kritischen Übersicht über die Methoden zur absoluten Messung der Gesamtstrahlung schwarzer Körper und zur Ermittelung der Größe der Stefanschen Konstanten sind bis jetzt nur die Messungen mit der absoluten Thermosäule als einwandfrei anzusehen. Die vom Verfasser vor längerer Zeit ausgeführten absoluten Messungen hatten bei Strahlertemperaturen von 0^{0} C und 100^{0} C die Stefan-Boltzmannsche Konstante zu $5{,}9 \times 10^{-12}$ watt cm^{-2} grad^{-4} ergeben. Mit wesentlich verbesserter Versuchsanordnung und unter eingehender Prüfung aller der, von andern als zweifelhaft angegebenen Punkte, und unter Berücksichtigung der Korrektionen durch Reflexions- und Absorptionsverluste wurden neue absolute Messungen im Temperaturintervall von 80^{0} bis 450^{0} C ausgeführt. Die mit drei gänzlich verschiedenen Anordnungen erhaltenen Resultate führten zu einem Mittelwert

$$\sigma = 5{,}85 \times 10^{-12} \text{ watt cm}^{-2} \text{ grad}^{-4}.$$

Die Einzelbestimmungen, 53 voneinander unabhängige absolute Messungen, schwanken zwischen 5,77 und 5,93, und zeigen keinen Gang mit der Temperatur.

Coblentz, der, wie schon erwähnt, mit der gleichen Methode kürzlich einige absolute Messungen der 1000^{0}-Strahlung ausführte, erhält Werte, welche zwischen 5,7 und $5{,}8 \times 10^{-12}$ liegen, während die Werte des Verfassers etwa 1—2 Proz. größer sind. Immerhin dürfte bei der Schwierigkeit dieser Messungen diese Übereinstimmung schon bemerkenswert sein.

Wesentlich kleinere Werte für die σ-Konstante geben die bolometrischen Messungen Kurlbaums ($5{,}45 \times 10^{-12}$) und Valentiners ($5{,}58 \times 10^{-12}$). Auch Westphals Wert liegt in diesem Gebiet (etwa $5{,}55 \times 10^{-12}$), während Shakespeare $5{,}67 \times 10^{-12}$ angibt. Bedeutend höher als alle diese Werte sind die mit den in § 6 behandelten Methoden gewonnenen. Sie schwanken zwischen 6,0 und $6{,}6 \times 10^{-12}$. Nur Keene erhält $5{,}89 \times 10^{-12}$, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der absoluten Thermosäulenmethode.

Nach dem heutigen Stande der Forschung ist daher die Strahlungskonstante des Stefanschen Gesetzes zu rund $5{,}8 \times 10^{-12}$ watt cm^{-2} grad^{-4} anzunehmen, mit einem möglichen Fehler von 1—1 ½ Proz.

Eine größere Genauigkeit ist mit den bis jetzt verwendeten experimentellen Hilfsmitteln nicht erreichbar.

IV. Kapitel.

§ 8. Folgerungen quantitativer Art.

Bekanntlich stehen die Strahlungskonstanten nach Planck mit anderen wichtigen physikalischen Größen in einfachen zahlenmäßigen Beziehungen. Bezeichnet man mit $a = \frac{4\sigma}{c}$ die Stefansche Konstante, mit c_2 die in Plancks Gesetz auftretende Strahlungskonstante, und mit k und h die Konstanten der Entropie und Energie (a und c sind bekannt), so gibt Planck folgende Beziehungen:

$$h = \frac{a c_2{}^4}{48\pi a c}\,; \quad k = \frac{a c_2{}^3}{48\pi a}.$$

Das Verhältnis der Molekülmasse zur Molmasse ω ist gleich $\frac{k}{R}$ (R Gaskonstante).

Die Loschmidtsche Zahl also

$$N = \frac{76 \times 13{,}6 \times 981}{R \times 273 \cdot \omega} \times 22400\,,$$

die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei $T = 1^0$ abs.

$$l = \frac{3}{2}\,k$$

und das elektrische Elementarquantum in statischen Einheiten

$$e = \omega \cdot 9658 \times 3 \times 10^{10}.$$

Da die Messungen, welche die Reichsanstalt zur Ermittlung von c_2 anstellt, wegen der noch ungeklärten Frage nach der Quarz- und Fluoritdispersion noch nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, andererseits ein Fehler in diesen Konstanten drei- und vierfach in die obengenannten Formeln eingeht, wird man besser die Konstante aus zwei andern, mit größerer Sicherheit bestimmten, berechnen. Neben der Größe σ des Gesamtstrahlungsgesetzes kommt da nur das elektrische Elementarquantum in Betracht, dessen Wert wohl auf 1 Proz. sicher angenommen werden kann.

Wir setzen $\sigma = 5{,}85 \times 10^{-12}$ watt cm^{-2} watt grad^{-2}
und $e = 4{,}78 \times 10^{-20}$ elstat. Einh.

und berechnen hieraus:

Die Konstante der Entropiegleichung $k = 1{,}371 \times 10^{-16}$,
also $l = {}^3/_2\, k = 2{,}06 \times 10^{-16}$.

Das elementare Wirkungsquantum $h = 6{,}495 \times 10^{-27}$.
Die Konstante des Planckschen Gesetzes $c_2 = 1{,}422$.
Das Massenverhältnis $\omega = 1{,}65 \times 10^{-24}$.
Die Loschmidtsche Zahl $N = 61{,}3 \times 10^{22}$.

Die Messungen Warburgs und Müllers über c_2 führen zu Werten zwischen 1,425 und 1,430, die h-Bestimmungen aus Photoeffekt und Röntgenstrahlenerregung nach Einsteins Gesetz sowie die spektroskopischen Messungen in Sommerfelds Atomtheorie zu Werten um $6{,}5 \times 10^{-27}$ und die direkten Bestimmungen der Loschmidtschen Zahl zu Werten zwischen 59 und 61×10^{22}. Man kann also, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten aller dieser Messungen gebührend berücksichtigt, von einer ganz überraschend großen Übereinstimmung sprechen. Es ist jedoch zweifellos möglich, durch weitere Präzisionsmessungen die Genauigkeit der einzelnen physikalischen Konstanten so weit zu vergrößern, daß man aus ihnen bindende Schlüsse über die exakte Gültigkeit der der Planckschen Theorie zugrunde liegenden Anschauungen ziehen kann. Und das ist eine Aufgabe, die für die nächste Zeit von Wichtigkeit sein wird.

V. Kapitel.

Anhang: **Die Hefnerlampenstrahlung in abs. Maße.**

Die absoluten Messungen der Gesamtstrahlung der Hefnerlampe sind nur mit der absoluten Thermosäule ausgeführt, und zwar von Ångström mit einer Anordnung, bei welcher die Temperaturerhöhung des Streifens nur durch eine Lötstelle gemessen wurde, vom Verfasser mit seiner absoluten Thermosäule und später von Coblentz mit der gleichen Methode. Coblentz hat für die Begrenzung der Strahlung die vom Verfasser angegebene Anordnung übernommen: in 10 cm Abstand von der Lampe steht ein Metalldiaphragma, dessen Ausschnitt 14×50 mm^2 ist, so justiert, daß seine Mitte exakt auf der Verbindungslinie von Flammenmitte und Thermosäulenmitte liegt. Ångström mißt bei seiner Anordnung die gesamte Strahlung der erwärmten Luft mit. Die Messungen des Verfassers über die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe ergaben, daß sie wesentlich leichter reproduzierbar ist als nur die Lichtstrahlung bei photometrischen Messungen. Man kann auch bei verschiedenen Lampen, wenn nur reines Amylazetat gebrannt wird, eine Reproduzierbarkeit von 1—2 Proz. annehmen. Die Strahlung der Hefnerlampe bei der angegebenen Definition der Flamme ergibt sich zu

$$2{,}25 - 2{,}30 \times 10^{-5} \text{ grcal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Wert ist in weiten Grenzen auch von der Feuchtigkeit und Temperatur der Zimmerluft unabhängig. Er steht ferner im Einklang mit Ångströms und Coblentzs Messungen.

Ein Teil der Versuche wurde mit Mitteln ausgeführt, welche mir das Kuratorium der Jagorstiftung in Berlin zur Verfügung stellte.

Göttingen (z. Z. im Feld) 1917.

(Eingegangen 22. August 1917.)

Beiträge zur Messung der Radiumemanation in der Atmosphäre[1]).

Von Josef Olujić.

Einleitung.

Die Frage nach der Verteilung der Radiumemanation (RaEm) in der Atmosphäre ist noch nicht entschieden. Notwendig wären viele Messungen an verschiedenen Orten. Bis jetzt sind solche ausgeführt worden in Montreal, Chicago, auf der Insel Luzon (Manila und auf dem M. Pauai) und in Cambridge (England). In dem ganzen großen Gebiet des europäischen und asiatischen Festlandes sind bis jetzt nirgendwo Messungen dieser Art ausgeführt worden. Wir müssen uns daher fragen, werden solche Messungen auf dem Festlande, an einem Orte, welcher vom Meere und größeren Gewässern weit entfernt ist und in der Nähe der Alpen sich befindet, neue und von den bisherigen abweichende Resultate liefern.

Daß bis jetzt nur eine geringe Anzahl Messungen gemacht wurde, rührt von der Umständlichkeit der angewandten Methoden her.

Zweck dieser Arbeit ist deswegen nicht nur Beschaffung von Material, sondern noch mehr die Ausarbeitung einer leicht und auch außerhalb des Laboratoriums anwendbaren Methode.

Die in einem Kubikzentimeter enthaltene RaEmmenge kann gemessen werden entweder indem man die mit der RaEm im Gleichgewichte stehenden Zerfallsprodukte auffängt, oder indem man die RaEm selbst sammelt. Eve (12) hat zuerst zur Bestimmung der RaEm-Menge in der Atmosphäre die in einigen Zylindern von bekannten Volumina enthaltenen Zerfallsprodukte der RaEm an einem negativ geladenen

1) Auszug aus der Freiburger (i. d. Schweiz) Dissertation.

Draht aufgefangen. Salpeter (30), Kohlrausch (21) und Schrödinger (34) haben gefunden, daß die Richtigkeit der Methode der Zerfallsprodukte von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Um zu entscheiden, ob noch andere Faktoren dabei im Spiele sind, ist die Kenntnis der RaEm-Menge in der Atmosphäre zu einer bestimmten Zeit notwendig. Erst dann wird die Methode von Kohlrausch und Schrödinger vielleicht die von uns angewandte ersetzen können. Deswegen werden wir uns mit der direkten Bestimmung der RaEmmenge in der Atmosphäre beschäftigen.

Weil die RaEmmenge der Atmosphäre sehr gering ist, so suchen die übrigen Verfahren die in einem großen Volumen enthaltene RaEm auf ein kleines Volumen zu verdichten. RaEm läßt sich, wie andere Gase, anreichern a) durch Absorption in Flüssigkeiten, b) durch Adsorption in Kohle und c) durch Kondensation infolge von Temperaturerniedrigung. Im folgenden werden wir jede dieser Methoden besprechen.

Die Absorption der RaEm durch Flüssigkeiten.

Die Absorptionsmethode beruht auf der Erscheinung, daß die RaEm bei niederer Temperatur in Flüssigkeiten reichlicher gelöst wird als bei höherer. Curie und Debierne (9) haben zuerst gefunden, daß die RaEm im Wasser absorbiert wird. Bezeichnen wir nun mit α das Konzentrationsverhältnis der RaEm in gleichem Volumen Wasser und Luft (die Löslichkeit), so gilt die Gleichung

$$\alpha = \frac{E_W \times v_L}{E_L \times v_W},$$

wo v_W das Volumen des Wassers, v_L das Volumen der Luft, E_W die Em(anations)menge im Wasser, E_L die Em-Menge in der Luft ist. Rausch v. Traubenberg (26) hat zuerst gezeigt, daß die RaEm, gleich allen anderen Gasen, das Henrysche Gesetz befolgt, wonach die Löslichkeit der Emanation proportional dem Druck ist. Derselbe Autor hat weiter gefunden, daß die RaEm in verschiedenen Kohlenwasserstoffen sich in relativ bedeutender Menge löst. Hofmann (19), Mache und Rimmer (22) waren die ersten, welche die Verwertung dieser Beobachtung zur Bestimmung der RaEm in der Atmosphäre vorgeschlagen haben.

Für eine solche Bestimmung können wir z. B. ein gewisses Volumen von Toluol V_T mit RaEmhaltiger Luft durchschütteln. Die Flüssigkeit wird vorher mit fester Kohlensäure und Äther auf die Temperatur —79° C abgekühlt. Durch fortgesetztes Schütteln mit stets neuen Luftmengen reichert sich die Flüssigkeit mit RaEm bis zum

Sättigungszustand an. So wird die Konzentration der RaEm in Toluol $\alpha_1 c V_T$, wenn α_1 den Absorptionskoeffizienten des Toluols für RaEm bei —79° C, und c die Konzentration der RaEm in 1 Liter Luft bezeichnet. Wir verbinden dann das Flüssigkeitsgefäß mit einem geschlossenen Ionisationsraume vom Volumen V_I. Durch Erwärmen können wir einen Teil der RaEm austreiben. Gleichzeitig lassen wir Luft durch den Ionisationsraum und die Flüssigkeit zirkulieren. Dadurch wird weiter RaEm aus dem Toluol frei, bis wieder das Gleichgewicht der Verteilung der RaEm im Ionisationsraume und in der Flüssigkeit hergestellt ist. Dann gilt auch die Gleichung

$$\text{Emanation} = E = \alpha_1 c V_T = \alpha_2 c' V_T + c' V_I ,$$

wenn c' die Konzentration der RaEm in 1 Liter des Ionisationsraumes, α_1 den Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeit für RaEm bei der niederen, α_2 bei der höheren Temperatur bedeutet. Es handelt sich nun für uns darum, c' d. h. die Konzentration der RaEm in einem Liter Luft zu bestimmen. Die Bestimmung von c' geschieht mit dem Elektrometer. Hiernach läßt sich aus der Gleichung

$$c = \frac{\alpha_2 c' V_T + c' V_I}{\alpha_1 V_T},$$

die Konzentration der RaEm in 1 Liter Luft berechnen.

Im folgenden wollen wir zeigen, daß die Toluol-Methode für ähnliche Verhältnisse, wie die unsrigen, nur dann sichere Resultate liefern kann, wenn sie abgeändert wird.

1 Liter Toluol kann nach Hofmann, auf —79° C abgekühlt, soviel RaEm aufnehmen als in 67 Liter Luft enthalten ist. Von der absorbierten Em können wir in den Ionisationsraum sowohl bei Zimmer- als auch bei der Siedetemperatur des Toluols nur einen geringen Teil überführen. Die Überführung bei Zimmertemperatur erweist sich sehr ungünstig, weil $(\alpha)_{18°} = 13$ ist. Aus der Gleichung

$$E = \alpha_1 c = \alpha_2 c' + c' \quad \text{oder}$$
$$E = 67 c = 13 c' + c'$$

(wenn sowohl Ionisationsraum, wie bei uns, als auch Toluol das Volumen von je 1 Liter haben) erhalten wir $c' = 4{,}8 c$, d. h. die in dem Meßgefäß enthaltene Luft enthält unter diesen Umständen nur 4,8 mal soviel Emanation als in dem gleichen Volumen atmosphärischer Luft enthalten ist, dagegen ist wenigstens mit unserem Elektrometer (s. S. 180) erst $c' = 50 c$ möglich zu messen.

Beim Erhitzen auf Siedetemperatur haben wir kaum günstigere Verhältnisse zu erwarten. Die Formel für die Löslichkeit der RaEm

$$\alpha = A + B e^{-\nu\vartheta} \cdot$$

(wo A, B und ν Konstanten sind) für Wasser, wie sie von Meyer (23) aus Messungen von Rausch v. Traubenberg, Mache, Hofmann, Ramstedt, Boyle und Kofler entwickelt worden ist, erweist sich aus den Beobachtungen von Ramstedt, Hofmann auch für das Toluol gültig. Nur müssen wir dabei beachten, daß ϑ, d. h. die Temperatur in korrespondierenden Zentigraden der flüssigen Phase ausgedrückt werden soll. (Das Temperaturintervall Schmelzpunkt—Siedepunkt beim Wasser ist in 100 Teile geteilt; entsprechend wird das Intervall Schmelzpunkt—Siedepunkt beim Toluol in 100 Teile geteilt. Ein solcher Teil heißt korrespondierender Zentigrad.) $A + B$ bedeutet dann die Löslichkeit beim Schmelzpunkte. Für das Toluol ist die obere Gleichung nach der Berechnung von Meyer

$$\alpha = 2 + 125 \times e^{-0{,}045\,\vartheta}$$

(Schmelzpunkt bei $-92{,}4^0$ C, Siedepunkt $+110{,}7^0$ C). Es berechnet sich also die Löslichkeit der RaEm im Toluol beim Siedepunkte ($\vartheta = 100$) zu

$$\alpha = 2 + 125 \times e^{-4{,}5} = 3{,}4.$$

Deswegen ist $c' = 15{,}2\,c$ aus 1 Liter Toluol, nämlich

$$E = 67\,c = 3{,}4\,c' + c'$$

und aus 20 Liter Toluol $c' =$ nur $19{,}4\,c$, nämlich

$$E = 67\,.\,c\,. \times 20 = 3{,}4\,c' \times 20 + c'.$$

Auch diese Größen liegen unterhalb unseres Meßbereiches.

Die besprochene Methode liefert also bei gewöhnlichem Drucke für unsere Verhältnisse keine genau meßbaren Emmengen. Weil aber die RaEm in Lösung dem Gesetze von Henry folgt, so könnten wir unter erhöhtem Druck eine größere Emmenge absorbieren. Dann wird aber auch beim Erhitzen auf die Siedetemperatur entsprechend der höheren Konzentration in der Lösung mehr RaEm in den Ionisationsraum entweichen. Auf diese Weise könnten wir wohl meßbare RaEm-Mengen in das Meßgefäß überführen.

Denken wir uns ein druckfestes Gefäß, bestehend aus zwei Teilen; der obere Teil, der 13 Liter fassen möge, sei durch einen Hals mit dem unteren Teil von einem Rauminhalte von 1 Liter verbunden und könne durch einen Hahn hiervon abgeschlossen werden. Den kleineren Raum füllen wir mit Toluol, den oberen Raum mit Luft unter erhöhtem Drucke, z. B. 40 Atmosphären. In einem Raume von 13 Liter bei einem Drucke von 40 Atmosphären befindet sich die RaEm von 520 Liter Luft des normalen Druckes. Die Luft wird unter dem Toluol so lange

durchschüttelt, bis sich soviel von der RaEm gelöst hat, als dem Drucke der RaEm in dem System entspricht. Die Luft wird erneuert, bei geschlossenem Hahn, bis der Sättigungszustand im Toluol erreicht ist. Das wird nach 5 maligem Schütteln der Fall sein. Wir haben nämlich nach dem ersten Schütteln

$$E = 40 \,.\, 13 \,.\, c = \alpha_1 c' + 13\, c' \text{ oder,}$$

$$\text{da } \alpha_1 = 13, \qquad c' = 20 \times c.$$

Es ist also die RaEm-Menge die nach dem ersten Schütteln im Toluol gelöst wird, gleich derjenigen, die in 13×20 Liter atmosphärischer Luft enthalten ist. Diese Menge würde hinreichen, die Hälfte des Toluols für die Konzentration c in 1 Liter Luft zu sättigen. Um auch die andere Hälfte des Toluols zu sättigen, erneuern wir die Luft (unter dem geschlossenem Hahn über Toluol) und schütteln von neuem. Es verteilt sich jetzt die vorhandene Emanation wieder nach der Gleichung

$$13 \,.\, 40 \,.\, c + 260\, c = 13\, c'' + 13\, c'',$$

d. h. in 1 Liter Toluol ist jetzt die in $\frac{13 \times 520 + 13 \times \frac{520}{2}}{26} = \frac{520}{2}$ $+ \frac{520}{2^2} = 390$ Liter Luft von Atmosphärendruck enthaltene Em gelöst.

Nach der dritten Erneuerung ist Em von $\frac{520}{2} + \frac{520}{2^2} + \frac{520}{2^3}$ Liter im Toluol gelöst. Wir ersehen daraus, daß nach 6 maligem Schütteln die ganze Toluolmenge als praktisch gesättigt (für die Konzentration c) angesehen werden kann. Das 13-litrige Gefäß (bei geschlossenem Hahn) wird zuletzt durch das einlitrige Ionisationsgefäß ersetzt. Beim Durchquirlen bei Zimmertemperatur aus $520\, c = 13\, c' + c'$ bekommen wir $c' = 37\, c$; beim Erhitzen bis auf die Siedetemperatur, wo $\alpha = 3{,}4$ ist, haben wir $c' = 118\, c$. Diese Konzentration läßt sich nun messen. Diese Berechnungen gelten unter der Annahme, daß das Henrysche Gesetz bis zu Drucken von 40 Atmosphären gültig sei.

Bedenken wir, daß jedes Füllen und Schütteln ungefähr eine halbe Stunde dauert, so würde die Arbeit 3 Stunden erfordern. Infolge der Schwierigkeiten der Anschaffung des nötigen Materials während des Krieges haben wir diese Methode experimentell nicht verfolgt. Dies war nun auch nicht unser Hauptziel, weil eine so umständliche Methode nur im Laboratorium sich verwenden ließe. Der Vorzug dieser Methode bestände darin, daß mit ihr die Untersuchung 3 mal weniger Zeit beanspruchen würde als bei der weiter unten zu besprechenden Adsorptionsmethode.

Die Adsorption der Radiumemanation an der Kohle.

Diese Methode beruht auf der Erfahrung, daß die Kohle bei niederer Temperatur mehr RaEm adsorbiert als bei höherer. Das enorme Aufnahmevermögen der Holzkohle für RaEm wurde zuerst von Bunzl (8) beobachtet. Mache und Rimmer haben Holzkohlenpulver angewendet, um den RaEmgehalt in der Atmosphäre zu bestimmen. Sie fanden keine quantitativ brauchbaren Resultate, weil die Holzkohle beim Durchsaugen sehr wenig Emanation adsorbiert, wie später Boyle (6) gefunden hat. Rutherford hat im Herbst 1906 Eve (13) veranlaßt die RaEm in der Atmosphäre mit Hilfe der Kokosnußkohle zu bestimmen, weil er gefunden hatte (28), daß die Kokosnußkohle beim langsamen Durchsaugen praktisch die ganze RaEm adsorbiert, und dann bis zum Glühen erhitzt, sie wieder abgibt.

Die Menge der von 1 g Kokosnußkohle adsorbierten Emanation ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Rutherford (29) hat gefunden, daß 1 g Kokosnußkohle bei 10^0 C etwa $\frac{1}{20}$ Curie adsorbiert, d. h. so viel als etwa in Freiburg in der Nähe des Bodens in $4 . 10^8 m^3$ Luft enthalten ist. Unter diesen bestimmenden Faktoren ist beim Durchsaugen vor allem die Länge und Breite der Kokosnußsäule ins Auge zu fassen. Es erweist sich die Adsorption nicht direkt proportional der Kohlenmenge, sondern viel mehr vom Durchmesser der angewandten Kokosnußsäule abhängig. Nach einem Experimente von Satterly (32) hat eine 155 g schwere Kokosnußkohlensäule von 30,5 cm Länge und 3,2 cm Durchmesser weniger Em adsorbiert als nach der Berechnung aus einem vorher angestellten Versuche mit 39 g schwerer Kohlensäule von gleicher Länge aber kleinerem Durchmesser zu erwarten war. Wright und Smith (36) haben gezeigt, daß dieselbe Kohlenmenge eine verschiedene Menge der RaEm adsorbieren kann, wenn man die Dimensionen der Säule von Kokosnußkohle abändert. Bei gleicher Geschwindigkeit des Durchsaugens ($\frac{1}{2}$ Liter per Minute) und gleicher Konzentration der Normallösung wird durch 140 g Kohle einmal in einer Säule von 96 cm Höhe und 1,5 cm Durchmesser doppelt soviel adsorbiert als durch dieselbe Kohlenmenge in einer Säule von 40 cm Höhe und 2,3 cm Durchmesser. Mit Recht haben deswegen Wright und Smith, auf diese Experimente gestützt, betont, daß die beste Ausnützung der Kohle in einem langen Rohre mit kleinem Durchmesser stattfindet.

Wir werden später sehen, wie bei langsamerem Durchsaugen mehr RaEm adsorbiert wird.

Die Abhängigkeit der adsorbierten RaEm-Menge von der Expositionszeit haben sowohl Satterly, als auch Wright und Smith untersucht. Wenn wir 3 Stunden lang RaEm-haltige Luft durch die Kohle saugen, so wird, nach den Angaben von Satterly, von der Kohle 3 mal so viel RaEm adsorbiert als in einer Stunde. Bei einer Durchsaugezeit von 21 Stunden adsorbiert dagegen die Kohle nicht 21 mal so viel wie in einer Stunde, sondern nur 62 Proz. dieser Menge.

Zur Feststellung des während des Durchsaugens von der Kohle adsorbierten Anteils füllen wir zwei in allen Dimensionen vollständig gleiche Röhren A und B mit Kokosnußkohle. Die äußere Luft verteilt sich auf zwei Wege; der erste enthält nur das Rohr A, der zweite eine entemanierte *Ra*-Normallösung und hinter diese geschaltet das Rohr B. An jedem Rohr ist ein Wassermanometer angebracht, das die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft anzeigt. Das Durchsaugen bewirkt eine Wasserstrahlpumpe, welche die Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa $\frac{1}{2}$ Liter pro Minute durch die Röhren saugt. Nach dem Durchsaugen wird die RaEm aus A und B gemessen. Die von den in A und B adsorbierten Em-Mengen erzeugten Elektrometerausschläge seien d bzw. d_0 Skalenteile pro Minute. Die RaEm aus A wird von derjenigen aus B subtrahiert, und so die RaEm aus der Ra-Normallösung allein erhalten. Aus den beiden Messungen erhalten wir das Verhältnis

$$\frac{\text{RaEm aus gegeb. Literzahl Luft in d. Zeit } T}{\text{RaEm aus Ra-Normallösung während geg. Zeit } T} = \frac{d}{d_1}.$$

Da wir die Radiummenge in der Lösung kennen, ist es uns möglich aus dem Verhältnisse $\frac{d}{d_1}$ auf die Anzahl Gramm *Ra* zu schließen, mit denen die RaEm in einem cm³ Luft während des Experimentes im Gleichgewichte stand. Die genaueste Berechnung dafür hat Eve (14) durchgeführt. Wir geben hier nur die Endformel an

$$R = \frac{R' \lambda T}{V} \cdot \frac{d}{d_1}.$$

Darin bezeichnet R = Radiummenge in Grammen, mit der die in 1 m³ der Atmosphäre zur Zeit am Orte des Experimentes enthaltene Em im Gleichgewichte steht, R' = Anzahl Gramm Radium in der Lösung, T = Dauer des Durchsaugens in Stunden, V = Volumen der durch-

gesaugten Luft (ausgedrückt in m³), λ = Zerfallskonstante der Radiumemanation[1]).

Dieser Beschreibung des Verfahrens möchte ich einige Bemerkungen hinzufügen, als Kritik der Arbeiten von Satterly, Wright und Smith.

1. Aus der sechsten Kolumne der Tabelle II der Arbeit von Wright und Smith (35) ergibt sich, daß auch bei Gleichheit aller anderen Bedingungen von der Kokosnußkohle nicht immer derselbe Bruchteil der aus der Normallösung erzeugten Emanation adsorbiert wurde, und zwar schwankte der Elektrometerausschlag zwischen 0,308 und 1,004 Skalenteile pro Minute bei Verwendung einer Lösung von $0{,}628 \times 10^{-9}$ g Ra-Gehalt, einer Expositionszeit von 20 Stunden, einer Durchsaugegeschwindigkeit $\frac{1}{2}$ Liter pro Minute, einer adsorbierenden Kohlensäule von 96 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser und 140 g Gewicht. Auf dem M. Pauai schwankten dieselben Ausschläge zwischen 0,320 und 0,493. (Alles wie oben, ausgenommen die Kokosnußsäule, die bei diesen Versuchen 40 cm hoch und 2,18 cm im Durchmesser bei gleicher Kohlenmenge von 140 g war.)

Oder nehmen wir die Versuche vom 2. und 8. Januar 1913. Am 2. ist die RaEm aus der Luft 0,526, am 8. 0,706. Es ist zu erwarten, daß die RaEm aus Luft + Lösung entsprechend größer am 8. Januar als am 2. wird. In der Tat am 2. ist sie 1,267, am 8. 1,437. Diese Regelmäßigkeit findet sich nicht bei einigen späteren Versuchen. Am 26. Januar wurde der Gehalt der Luft an RaEm 0,282, am 30. desselben Monats 0,285 gefunden; wir erwarten proportionale Resultate aus dem zweiten Rohre, d. h. aus Luft + Lösung, aber wir finden dies nicht. Am 26. Januar haben wir 0,982, am 30. bedeutend weniger, 60 Proz. davon, d. h. 0,593. Am 10. Februar wurde der Emgehalt der Luft 0,676 und am 12. Februar 0,472 gemessen. Lösung + Luftemanation am 12. gaben 1,354. Wir müßten erwarten, daß am 10. ein größerer Emgehalt gemessen sein wird, finden aber statt dessen nur 78 Proz. des Gehaltes vom 12. Ähnliches gilt für die Versuche von 23., 25. April, 3., 8. und 10. Mai (auf dem M. Pauai).

Das steht nun im Widerspruch mit den Angaben genannter Autoren (36, 37), daß ihre Kohle in Manila praktisch die totale RaEm

1) Weil hier λ die Zerfallskonstante der RaEm und nicht diejenige des Radiums ist, so hat sich in die Entwicklung der Formel bei Wright und Smith (35, 36, 37) ein Schreibfehler eingeschlichen.

bei einer Durchsaugezeit von 20 Stunden adsorbiere und mit der Annahme Satterlys, daß die Kohle den gleichen Bruchteil der aus einer Normallösung in derselben Zeit erzeugten RaEm adsorbiert.

2. Die Versuchsanordnung Satterlys (31) zur Messung des Emgehaltes der Atmosphäre war folgende: Luft wurde gleichmäßig durch zwei gleiche Röhren A und B durchgesaugt. Das Rohr A wurde als Vergleichsrohr zur Kontrolle von B angebracht. In jedem Rohre waren 155 g Kokosnußkohle verwendet, die Kohlensäule war 30,5 cm hoch und hatte einen Durchmesser von 3,2 cm. Das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten von A und B schwankte bei 25 Versuchen zwischen 0,87 und 1,52. Bei den anderen Versuchen schwankte $\frac{A'}{B'}$ zwischen 0,68 und 1. Am 15. Mai wurden die Röhren untersucht und die fehlende Kohle ersetzt (deswegen schrieben wir A' statt A, B' statt B). Die Kokosnußkohle kann nach Baerwald (2) bis 9 Volumina von Luft adsorbieren. Eine Abnahme der Kohle ist infolgedessen unausbleiblich, denn bei hohen Temperaturen (520° C) findet eine starke Oxydation der vorhandenen Kohle mit dem von derselben adsorbierten Sauerstoff (4) statt. Weil die Röhren A und B nicht verschieden sind, so wäre zu erwarten, daß die Größe der Schwankung des Adsorptionskoeffizienten in einem Rohre zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen so groß würde, wie die Schwankung des Adsorptionskoeffizienten beider Röhren während einer Messung.

3. Ist das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten der Kohle nicht konstant, so ist die Berechnung von

$$\frac{d}{d_1} = \frac{\text{RaEm aus der bekannten Luftmenge}}{\text{RaEm aus Ra-Normallösung während gegeb. Zeit } T}$$

nicht nur von der Änderung des Adsorptionskoeffizienten, sondern auch (infolge dessen) von der Stärke der Lösung abhängig. Wendet man eine stärkere Lösung an, so ist das Verhältnis $\frac{d}{d_1}$ genauer berechenbar als bei Verwendung einer schwächeren Lösung.

Aus derselben Lösung adsorbiert also nach Wright und Smith dieselbe Kohle bei gleichen Verhältnissen nicht immer dieselbe RaEmmenge, und nach Satterly schwanken die Anteile der von 2 gleichmäßig behandelten Kohlensäulen adsorbierten RaEmmengen ebenfalls unter sich, dagegen fanden wir selbst, daß die von uns verwendete Kokosnußkohle stets den gleichen Adsorptionskoeffizienten beibehielt.

Eigene Erfahrungen mit der Kokosnußkohle.

Unser Verfahren, das in einigen Punkten von dem unserer Vorgänger abweicht, war folgendes. Zunächst wurde die Kokosnußkohle in der Reibschale zu Körnern zerkleinert und gesiebt. Die verwendeten Körner hatten einen Durchmesser von mindestens 0,05 cm und waren in keiner Richtung größer als 0,2 cm. Kohlenstaub war also ausgeschlossen. Die Kohlensäule war 36 cm hoch und hatte 1,5—1,6 cm Durchmesser. Das Volumen von 56 g Kohle betrug 68 cm^3. Eingefaßt ist die Kohle auf beiden Seiten des Rohres fest mit einer 3 cm langen Schicht Asbestwolle. Der noch im Porzellanrohr zur Verfügung stehende Raum ist mit Glasperlen gefüllt. Asbestwolle bedingt, daß die Kohlenteilchen immer auf demselben Platze bleiben; die Glasperlen erfüllen den unbenützten Raum. Zum Schlusse werden die Röhren luftdicht mit Kautschukstopfen verschlossen, durch welche Glasröhrchen geführt werden, welche das Durchsangen der Luft ermöglichen.

Die Geschwindigkeit des Durchsaugens wurde mit einem Wassermanometer von folgender Form gemessen. Das Saugrohr ist an einer bestimmten Stelle verengt. An den beiden Endpunkten dieser Verengung ist ein *U*-förmiges Rohr kommunizierend angeblasen. In diesem Rohr ist gefärbtes Wasser angebracht. Infolge des vermehrten Widerstandes im verengten Teile des Saugrohres findet im *U*-förmigen Rohre eine Saugwirkung statt. Aus der Größe des Niveauunterschiedes läßt sich die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft bestimmen. Das Wassermanometer wurde mit einem Gasometer geeicht. Wir wählten diese Form des Manometers, weil sie sich für den Transport weniger umständlich erweist, als die von Satterly.

Zur Prüfung der Abhängigkeit der adsorbierten RaEmmenge von der Geschwindigkeit des Durchsaugens gingen wir auf etwas andere Weise vor als Satterly. Es sind zwei gleiche Röhren von oben beschriebenen Dimensionen verwendet worden. Für beide Röhren erwiesen sich die Adsorptionskoeffizienten, wie wir später sehen werden (S. 171), konstant. Nachdem dies einmal festgestellt, wurde durch das Rohr *A* Luft mit der Geschwindigkeit 0,3 und gleichzeitig durch das Rohr *B* mit der Geschwindigkeit 0,5 Liter pro Minute 10 Stunden lang durchgesaugt. Durch das Rohr *A* wurden also 180 Liter und durch das Rohr *B* 300 Liter atmosphärischer Luft durchgesaugt. In willkürlichen Einheiten gemessen, ergab sich der Emanationsgehalt der Atmosphäre aus der aus dem einen Rohr ausgetriebenen Em-Menge zu 0,180, aus dem andern zu 0,184. Der Unterschied liegt demnach innerhalb der Fehlergrenzen.

Weil die Wasserluftpumpe infolge der Schwankungen des Wasserdruckes unregelmäßig arbeitet, so wird in gleichen Zeitintervallen nicht die gleiche RaEmmenge der Kohle zugeführt. Es fragt sich nun: wie groß ist der Fehler bei der Berechnung der RaEm, wenn wir trotzdem die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft konstant annehmen? Nehmen wir an (unterstützt durch die obigen Experimente und für kleine Intervalle der Schwankungen der Geschwindigkeit), daß der Prozentsatz der adsorbierten Emanation im umgekehrten Verhältnis steht mit der Geschwindigkeit der durchströmenden Luft, so erhalten wir für eine gegebene Durchsaugezeit dasselbe Resultat unabhängig von der Geschwindigkeit des Durchsaugens. Aus diesem Grunde ist es notwendig, daß die Kohle nicht 100 Proz. der durchgesaugten RaEm adsorbiere, sondern weniger. Die von uns verwendete Kohle (s. S. 188) adsorbierte 72 Proz. der RaEm, die während 11 Stunden durchgesaugt wurde. Wenn die Kokosnußkohle die RaEm total adsorbieren würde und die Durchsaugegeschwindigkeit nicht immer konstant bliebe, so wären wir nicht imstande anzugeben, welcher Luftmenge die adsorbierte Em-Menge entspricht.

Die Luft wird zunächst durch konz. H_2SO_4 und $CaCl_2$ (beide, ebenso wie die Kohle vor dem Versuch, auf Freiheit von Ra geprüft) getrocknet, weil nach meinen Beobachtungen trockene Kokosnußkohle mehr RaEm (0,48; 0,95) adsorbiert als feuchte (0,18; bzw. 0,48). Dieser Widerspruch mit den Angaben von Wright und Smith erklärt sich vielleicht dadurch, daß die erwähnten Autoren eine Kokosnußkohlensäule verwendeten, die ungefähr 3 mal länger war als die unsrige, infolgedessen wurde alle Feuchtigkeit bereits in den ersten Schichten adsorbiert und der Rest blieb trocken.

Beide Rohre, das zweite zur Kontrolle des ersten, sind vor dem Durchsaugen parallel geschaltet. Vor ihnen befindet sich ein Verteiler. Zwischen dem Wassermanometer und der Wasserluftpumpe ist eine Flasche von etwa 6 Liter Inhalt eingeschaltet, um die Stöße der Wasserluftpumpe auszugleichen. Zwischen den Wassermanometern und den Kokosnußröhren sind Quetschhähne angebracht, um die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft zu regulieren. Das Durchsaugen dauerte von 8½ Uhr morgens bis 7½ Uhr abends. Kann man die RaEm nicht sogleich aus der Kohle austreiben, so muß man die Röhren luftdicht verschlossen halten, da sie sonst RaEm aus der umgebenden Luft adsorbieren.

Das Austreiben der RaEm geschieht durch Erwärmen. Der Anfang der Kokosnußsäule steht, beim Erhitzen am Gasofen, fast in der Mitte

des ersten Brenners und das Ende derselben in der Mitte des letzten. Nachdem das Rohr in den Gasofen gebracht war, habe ich an einer Seite eine Saugflasche von 1120 cm^3 Rauminhalt eingeschaltet. Auf der anderen Seite des Rohres wurde ein Apparat zur Darstellung von CO_2 angeschaltet. Die Saugflasche wurde mit Kochsalzlösung gefüllt und nicht mit gewöhnlichem Leitungswasser, weil 1. die Kochsalzlösung nach Kofler (20) 10 mal weniger RaEm absorbiert als gewöhnliches Wasser, 2. das hiesige Leitungswasser 0,1 M. E. RaEm enthält. (Die anderen Autoren haben die Nachspülung mit gewöhnlicher Luft vorgenommen; ich habe zu diesem Zwecke CO_2 angewendet, doch ist dem nicht viel Bedeutung beizumessen, da eine Verbrennung durch den während des Durchsaugens adsorbierten und während des Zerfalls der CO_2 entwickelten Sauerstoff nicht vermieden werden kann.) Die untere Öffnung der Saugflasche wurde vor dem Anzünden des Gasofens geöffnet. Daß kein Wasser aus der Saugflasche austrat, war uns Beweis für den luftdichten Verschluß. Obwohl die Kokosnußkohle nur einen Raum von 68 cm^3 einnahm, so konnten aus ihr doch in den ersten 5 Minuten des Erhitzens etwa 700 cm^3 Gas entwickelt werden und während der nächsten 15 Minuten noch weitere 200 cm^3. Alsdann wurde mit CO_2 nachgespült, bis etwa 1100 cm^3 der Saugflasche mit RaEm-haltiger Luft gefüllt waren. Die früher erwähnten Glasperlen wirkten jetzt abkühlend auf den heißen Gasstrom aus der erhitzten Kohle, so daß die Oberfläche des Kautschukstopfens von dem heißen Gase nicht angegriffen wurde. Die Saugflasche wurde dann von dem Adsorptionsrohre abgeschaltet und mit dem luftleer gemachten Ionisationsraum des Elektrometers in Verbindung gebracht. In diesen Ionisationsraum wird die RaEm-haltige Luft übergeführt, indem man den hierzu nötigen Überdruck in der Saugflasche durch eine Kochsalzlösung herstellt. Bevor die Luft in den Ionisationsraum gelangt, muß sie durch einen dazwischen geschalteten und mit $CaCl_2$ und Na met. beschickten Trockenturm streichen. Der Trockenturm ist natürlich vorher gleich wie der Ionisationsraum luftleer gemacht worden.

Unser Ionisationsraum faßt 821 cm^3. Die ganze RaEm ist demnach $\frac{1100}{821}\eta$, wenn η die RaEm im Ionisationsraume bedeutet. Weil nach Bragg (7) die Ionisation in CO_2 ungefähr gleich der in gewöhnlicher Luft ist, brauchen wir keinen Reduktionsfaktor. Diese gemessene RaEm verteilt sich auf die ganze durch das Adsorptionsrohr durchgesaugte Luft und wäre der gesamten RaEmmenge dieser Luft gleich, wenn die Kohle die ganze Menge der RaEm adsorbiert hätte.

Welcher Prozentsatz in der Tat adsorbiert wird, haben wir mit Hilfe der Kondensationsmethode bestimmen können. Weil der Versuch an einem windstillen Tage (am 9. August 1917) vorgenommen wurde, konnten wir voraussetzen, daß im Verlauf von 11 Stunden die RaEmmenge der Luft sich nicht wesentlich verändert hatte. Das auf diese Weise bestimmte Adsorptionsvermögen (72 Proz.) der von uns angewandten Kohle erwies sich mit dem Resultate des Versuches vom 7. Mai 1917 in guter Übereinstimmung. In gleicher Weise wurde die RaEm im zweiten Rohre, welches wir das Vergleichsrohr nennen können, gemessen.

Henriot (18) gibt an, daß die Kohle bei 400° C keine RaEm adsorbiert, dagegen fand Mohr (25), daß in der Kokosnußkohle bei 500° C noch etwa 5 Proz. der ganzen RaEm bleibt; es ist also fraglich, ob wir während 20 Minuten des Erhitzens und nach Verbrennung der Oberfläche der Kokosnußkohle mit Hilfe von CO_2 alle RaEm aus der Kohle ausgetrieben haben. (Beim Nachspülen von CO_2 gehen bei 650° C mindestens 71,7 Proz. der CO_2 unverändert durch die Kohlensäule, höchstens 28,3 Proz. dagegen zerfallen in CO und O [4,5]. Der frei werdende Sauerstoff verbindet sich mit der vorhandenen Kohle. Dies Zerfallen eines Teils der CO_2 und die Neubildung von CO_2 findet aber nicht nur in den ersten Schichten, sondern in der ganzen Kohlensäule statt.) Zur Kontrolle haben wir zwei Versuche angestellt. Am 1. Mai 1917 haben wir durch bloß 15 Minuten langes Erhitzen die RaEm ausgetrieben und gemessen. Die noch in dem Rohre zurückbleibende RaEm haben wir durch Erhitzen während einer ganzen Stunde auszutreiben versucht. Wir konnten aber keine Spur von RaEm mehr entdecken. Am 4. Mai 1917 vollends haben wir in 10 Minuten die RaEm so vollständig ausgetrieben, daß ein nachheriges Erhitzen während anderthalb Stunden keine weitere RaEm entwickelte.

Die Resultate der Untersuchung des Verhältnisses der Adsorptionskoeffizienten der von uns verwendeten Kokosnußkohle sind in folgender Tabelle 1 (s. S. 171) angegeben.

Man könnte vermuten, die Kohle würde anfänglich ein stärkeres Adsorptionsvermögen besitzen als nach längerem Gebrauch. Daß diese Annahme nicht stimmt, geht aus einer unserer Beobachtungen hervor. Wir haben nämlich mehr Kohle zubereitet als für unsere beiden Röhren notwendig war. Die zubereiteten Reste haben wir aufbewahrt und erst nachdem wir mit den beiden Röhren etwa 16 Experimente, d. h. Bestimmungen der RaEm in der Atmosphäre ausgeführt hatten, haben wir die, in einem Rohre vorhandene Kohle, mit der frischen ausgewechselt. Es zeigte sich nun, daß das Rohr, in dem die Kohle nicht

Tabelle 1.

Tag	RaEm aus A	RaEm aus B
4. VI. 1917	1,24	1,26
8. „ „	0,91	0,91
12. „ „	1,21	1,17
6. VIII. „	1,0	1,0
9. „ „	1,72	1,70
19. X. „	1,10	1,10
22. „ „	1,95	1,90
24. „ „	0,5	0,5

Daraus ersieht man, daß ein konstantes Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten erhalten werden kann, während dieses Verhältnis bei einigen Versuchen von Satterly innerhalb bedeutender Grenzen variierte.

erneuert worden war, und das frisch gefüllte Rohr den gleichen Adsorptionskoeffizienten besaßen und weiter beibehielten.

Mohr hat mit der statischen Methode nicht immer den gleichen Adsorptionskoeffizienten (für dieselbe Temperatur) gefunden, obwohl er die Verbrennung durch Anwendung von Stickstoff vermied.

Ähnliche Widersprüche, die auf verschiedene Versuchsanordnung zurückgeführt werden können, finden wir auch bei anderen Autoren, welche mit der Kokosnußkohle gearbeitet haben. So hatte Rutherford (28) mit Kokosnußkohle bei Zimmertemperatur die ganze RaEm adsorbiert, nur mußte er die Luft im langsamen Strome durch das Rohr durchsaugen; Mohr hingegen fand mit der statischen Methode diese Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei Zimmertemperatur nicht bestätigt.

Selbst wenn das in allen Fällen richtig ist, was wir tatsächlich aus unseren nicht zahlreichen Messungen gefunden haben, daß nämlich sowohl das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten als auch der Adsorptionskoeffizient selbst konstant bleibt, was durch Kontrollversuche mit Kondensation der Emanation bei der Temperatur der flüssigen Luft am schnellsten und sichersten sich entscheiden läßt, so bietet doch diese Methode, was ihre Verwendung außerhalb des Laboratoriums betrifft, Schwierigkeiten infolge der Notwendigkeit 11 Stunden lang durchzusaugen und der umständlichen Apparatur. Aus diesem Grunde waren wir bestrebt eine Methode auszuarbeiten, welche nicht nur erlaubt, die RaEm in kurzer Zeit anzusammeln, sondern auch die Überführung derselben in den Meßraum in einfacherer Weise bewerkstelligen läßt und dabei einwandfreie und absolute Resultate liefert. Als solche bot sich die Benutzung flüssiger Luft zum Auskondensieren der RaEm.

Mit dem besonderen Dank muß ich der zuvorkommenden Güte des Herrn Prof. v. Estreicher gedenken, der mir für die Untersuchungen die Luftverflüssigungsmaschine seines Laboratoriums zur freien Verfügung stellte.

Die Verwendung von flüssiger Luft zur Kondensation der Radiumemanation in der Atmosphäre.

Rutherford und Soddy (27) haben durch Versuche gezeigt, daß RaEm beim Durchsaugen bei tiefer Temperatur kondensierbar ist. Ebert (11) hat gleichzeitig und unabhängig davon das Vorhandensein eines kondensierbaren radioaktiven Gases in Bodenluft nachgewiesen und zuerst die Emanation aus der Luft im flüssigen Zustande angereichert. Diese Eigenschaft der RaEm wurde von Ashman (1) und Satterly (31) zu Messungen der RaEm in der Atmosphäre gebraucht. Ashman benutzte zu diesem Zwecke eine Kupferspirale von 0,22 cm innerem und 0,32 cm äußerem Durchmesser. Die Spirale war derart gewickelt, daß jeder Teil des Rohres von flüssiger Luft frei umspült werden konnte. Die Länge des in flüssiger Luft eintauchenden Rohrstückes läßt sich aus den Angaben von Ashman zu etwa 750 cm abschätzen. Die Spirale bot dem Luftstrom eine kalte Oberfläche von 517 qcm. Da die Luft mit einer Geschwindigkeit von 0,55 Liter pro Minute durchgesaugt wurde, so erneuerte sie sich in der Spirale alle 3,4 Sekunde. Mit dieser Anordnung hat Ashman in Chicago im Jahre 1908 6 Mesungen ausgeführt. Satterly benutzte statt einer Spirale ein Bündel von 154 Messingdrähten (0,185 cm Durchmesser und 16 cm Länge). Nur kleine Zwischenräume zwischen den Drähten blieben offen (der größte Durchmesser 0,1 cm) und durch sie konnte die Luft durchgesaugt werden. Die kalte Oberfläche zur Kondensation war bei diesem Drahtbündel 1580 cm^2. Mit dieser Anordnung hat Satterly in Cambridge (England) im Jahre 1908 21 Messungen ausgeführt.

Will man mit der, von diesen Autoren angegebenen, Geschwindigkeit von 0,5 Liter pro Minute die RaEm von z. B. 180 Liter Luft auskondensieren, so muß man sowohl nach dem Verfahren von Ashman wie nach dem von Satterly das Durchsaugen 6 Stunden lang fortsetzen. Das Mühevolle dieser Anordnung dürfte ein Grund sein, weshalb Satterly (32) sich von der von ihm ausgearbeiteten Methode abwandte und wieder die Kokosnußkohle im Jahre 1909 benutzte. Wir hatten aus diesem Grunde von Anfang an unsere Aufmerksamkeit darauf gerichtet ein rascheres Arbeiten zu erzielen. Zu dem Zwecke haben

wir das Verfahren abgeändert. Wir suchten der Luft in unserem Kondensationsgefäße eine größere kalte Oberfläche darzubieten. Und nicht nur das, wir suchten ein gerades Hindurchziehen oder regelmäßiges Durchkreisen der Luft zu vermeiden, weil sowohl beim geraden Hindurchziehen bei Satterly, wie auch beim regelmäßigen Durchkreisen bei Ashman man nicht sicher ist, daß die inneren Partien des Luftstroms beim schnellen Durchsaugen an die kalte Oberfläche anstoßen würden. Unsere Absicht konnten wir erreichen durch Verwendung feiner Stahlwolle. Dieselbe wurde fest gepreßt in das Rohr gefüllt.

Die Zulässigkeit unserer Anordnung erhellt ein einfacher von uns ausgeführter Vorversuch. Ein zylindrisches 12 cm hohes Gefäß wurde bis zum oberen Rand in siedendes Wasser getaucht. In das Gefäß leiteten wir fast bis auf den Grund ein Rohr als Zuleitungsrohr für die Luft. Ebenso war ganz oben konzentrisch um dieses Rohr ein Ableitungsrohr angebracht. Mit diesem Rohre war noch ein Thermometer luftdicht in das Gefäß eingebracht, welches die Temperatur im oberen Teile des Gefäßes anzeigte. Zunächst wurde keine Luft durchgeleitet. Das Gefäß wurde bis zum oberen Rande in siedendes Wasser (98° C) eingetaucht. Das Thermometer zeigte schließlich 91° C. Wurde das Gefäß auf $^5/_6$ seiner Länge eingetaucht, so konnte die Temperatur im obersten Teile des Gefäßes nur auf 84° C steigen. Das beweist zunächst, daß wir auch unser Kondensationsgefäß ganz in die flüssige Luft eintauchen müssen, um eine möglichst starke Abkühlung in allen seinen Teilen zu erzielen. Wurde bei unserem Versuch durch das Zuleitungsrohr ein starker Luftstrom etwa 3 Liter pro Minute eingeführt, so sank natürlich das Thermometer. Wenn wir aber den freien Raum des Gefäßes mit Eisen- oder Stahldrehspänen ausfüllten und dasselbe bis zum oberen Rande in siedendes Wasser eintauchten, so stieg beim Durchsaugen die Temperatur bis auf etwa 93° C. Die Stahlwolle bietet gegenüber Eisendrehspänen den Vorzug, daß sie wegen ihres geringeren Gewichtes weniger flüssige Luft zur Abkühlung erfordert, daß sie reiner ist und die Außenkälte besser leitet.

Das neue Kondensationsgefäß und Ausführung der Messung.

Das von mir, nach Angaben von v. Hauer[1]), gebaute Kondensationsgefäß (s. Fig. 1, S. 174) hat zylindrische Form, ist aus Weißblech her-

1) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. F. Ritter von Hauer, Assistent am physikalischen Institut der Universität in Freiburg (Schweiz), für seine Anleitung und Hilfe, die er mir jederzeit auf das liebenswürdigste gewährte, bestens und herzlichst danken.

gestellt und 11 cm hoch. Die äußere Wandung hat einen Durchmesser von 4,5 cm und ist oben und unten durch aufgelötete Platten (I, III) luftdicht abgeschlossen. Durch diese beiden Platten führt in der Mitte ein Rohr (*c*) von 1 cm Durchmesser. Dasselbe (*c*) ist oben und unten offen und gegen den Innenraum des Gefäßes luftdicht abgeschlossen. Ferner führt durch die obere Platte ein durch das ganze Innere des Gefäßes bis beinahe auf den Boden gehendes Rohr (*a*) als Zuleitung der Luft und ein ähnlich gebautes, aber sich nicht fortsetzendes Rohr (*b*) als Ableitungsrohr. Zuleitung und Ableitung werden luftdicht an die Platten angelötet. Am Grunde des Gefäßes ist ein freier Raum. Saugen wir durch das Zuleitungsrohr Luft ein, so kann sich diese auf dem ganzen Grunde des Gefäßes reibungslos ausbreiten. Einen halben Zentimeter über dem Boden des Gefäßes ist eine siebförmig durchlöcherte Platte (II) luftdicht an den Außenwänden und an den beiden inneren

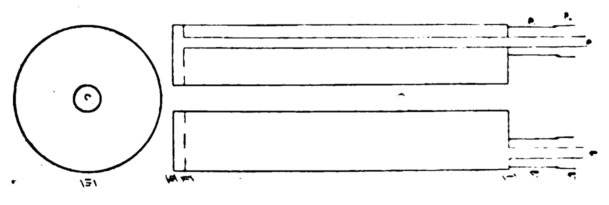


Fig. 1.

Röhren befestigt. Der große Raum über dieser Platte bis zum Deckel des Apparates ist so fest als möglich mit Stahlwolle vollgestopft. Dieser Raum umfaßt 158 cm³ und kann ungefähr mit 130 g Stahlwolle gefüllt werden.

Die eingesaugte Luft strömt durch das Zuleitungsrohr (*a*) in das Kondensationsgefäß, verteilt sich auf dem Boden desselben und zieht von hier bis zum Ableitungsrohr kreuz und quer zwischen der Stahlwolle durch. Das ganze Gefäß taucht tief in flüssige Luft ein. Da dieselbe auch die Öffnung (*c*) in der Mitte des Kondensationsgefäßes ausfüllt, gibt es keine Stellen des Gefäßes, die weiter von der kalten Außenwand entfernt wären als 0,9 cm. Die fest in das Gefäß eingepreßte Stahlwolle gibt an den Wänden einen guten metallischen Kontakt, der infolge der Elastizität der Stahlwolle stets erhalten bleibt. Es kann also auch nicht die geringste Luftmenge durch das Gewirre von feiner, kalter Stahlwolle hindurchkommen, ohne durch Berührung mit dem Metall abgekühlt zu werden. In der Tat haben wir durch Versuche, (s. Tabelle 2), feststellen können, daß in unserem Gefäß alle RaEm

auskondensiert wird, selbst wenn wir die Geschwindigkeit des Durchsaugens bis zu 3 Liter pro Minute steigerten. Es dürfte dies aber nicht die oberste Grenze sein.

Da Satterly schon zur Kompensation der von dem Zuleitungs- und Ableitungsrohr hergeführten Wärme während 3 Stunden 159 cm^3 flüssige Luft verbrauchte, haben wir an beiden Röhren, einige cm über die obere Platte (I), eine besondere Wärmeisolierung angebracht. Diese Isolierung muß sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur als auch bei derjenigen der flüssigen Luft luftdicht schließen. Dank der im folgenden zu beschreibenden Einrichtung brauchten wir zur Abkühlung des Dewarschen Gefäßes, für Kompensation der Wärmezufuhr beim Eingießen der flüssigen Luft und der durch die Isolation zusammen während 3 Stunden nur 116 cm^3 flüssige Luft verwenden. Zunächst wurde konzentrisch um die Röhren (a) und (b) herum eine $1^1/_2$ cm lange Metallhülle (a') bzw. (b') auf die obere Platte (I) des Kondensationsgefäßes luftdicht angelötet. Diese rohrförmige Hülle läßt im Innern noch 0,3 cm Raum rings um das Zuleitungs- bzw. Ableitungsrohr frei. Die Hüllen endigen beide mit je einer ringförmigen Erweiterung (a'' bzw. b'') von 0,5 cm Länge, die nach innen einen konzentrischen ringförmigen Raum von 0,4 cm Breite frei läßt. Wir gießen nun in die so entstandene Öffnung geschmolzenen Siegellack bis zur Höhe von 1 cm. In dieses führen wir das die Atmosphärenluft zuführende bzw. abführende Glasrohr. Die Siegellackmasse füllt nun den ganzen Raum bis auf 0,3 cm aus und verbindet so luftdicht die Metallröhren mit dem gegen Wärmeaustausch isolierenden Glasrohr. Gleichzeitig kann das Kondensationsgefäß zur Befestigung an eben diesem Glasrohre in ein Stativ eingeklemmt werden. Damit die Isolation auch bei der Temperatur der flüssigen Luft luftdicht schließt, wurde der noch freie Raum über dem Siegellack mit einigen Tropfen Wasser ausgefüllt. Indem dasselbe im Kältebad erstarrt, dehnt es sich aus und sichert damit den luftdichten Abschluß auch bei tiefen Temperaturen.

Die von uns benutzte Versuchsanordnung ist in der Fig. 2 (s. S. 176) angedeutet.

Der Weg zwischen Kondensationsgefäß (4) und den Trockentürmen ([1] $NaOH$, [2] $CaCl_2$, [3] Nametal) (s. Fig. 2) konnte mit Hahn H_1 abgesperrt werden. H_3, unmittelbar über der Zuleitung zum Ionisationsraum (5) kann diesen vom Kondensationsgefäß, H_4 von der Saugvorrichtung absperren. Die Leitung verzweigt sich wie gezeichnet. H_5 ist ein Dreiweghahn. Mit H_6 können wir die Saugvorrichtung von den übrigen Apparaten absperren. (8) ist ein Chlor-

kalziumturm, der auf der einen Seite mit dem Dreiweghahn, auf der anderen mit der Atmosphäre verbunden ist. Zwischen Saugpumpe und H_6 ist eine Sicherheitsflasche (7) eingeschaltet. Diese soll ein Zurückströmen des Wassers in den luftleeren Ionisationsraum verhindern. Alle Bestandteile der Apparatur wurden zweckmäßigerweise entweder mit Siegellack oder mit Kautschuk verbunden oder direkt verblasen.

Vor der Ausführung einiger Messungen ist zu kontrollieren, ob bei der Temperatur der flüssigen Luft das Kondensationsgefäß luftdicht schließt. Zu diesem Zweck schließt man H_1 und H_6, läßt H_3 und H_4 offen und sperrt mit dem Dreiweghahn H_5 die Nebenleitung zum Chlorkalziumturm ab und bringt dann das Kondensationsgefäß in die flüssige Luft. Der emporsteigende Faden des Quecksilbermanometers zeigt die mit der

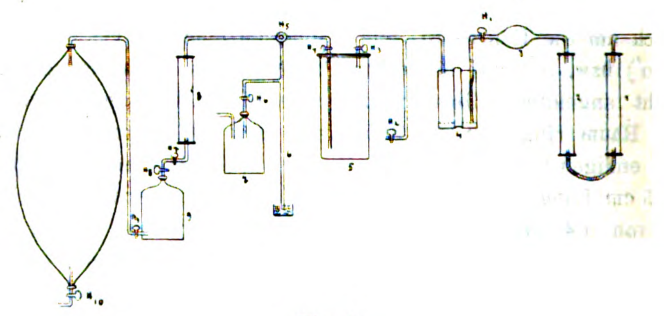


Fig. 2.

Abkühlung der Luft im Innern des Apparats verbundene Verringerung der Spannung an. Taucht das Kondensationsgefäß ganz in die flüssige Luft, so muß, wenn alle Dichtungen gut sind, der vom Manometer angezeigte Druck konstant bleiben, was bei unserem Apparat der Fall war. Man öffnet dann H_1 und läßt trockene Luft in den Apparat einströmen bis der atmosphärische Druck darin wieder hergestellt ist. Zum Ansaugen der Luft wird H_6 geöffnet und die Pumpe in Betrieb gesetzt; jetzt kann die Geschwindigkeit des Durchsaugens und damit die Menge der durchgesaugten Luft an dem Wassermanometer (beim Durchsaugen mit dem Gasometer an diesem direkt) abgelesen werden. Von Zeit zu Zeit muß die Konstanz der Sauggeschwindigkeit kontrolliert und die über dem Kondensationsgefäß verdampfende flüssige Luft durch frische neu ersetzt werden. Glaubt man genügend RaEm gesammelt zu haben, so schließt man das Kondensationsgefäß mit H_1 und H_3 gegen außen ab Nachdem das Ionisationsgefäß mit einer Wasserluftpumpe luftleer gemacht ist, schließt man den Hahn H_6 und öffnet H_3. Die Luft strömt aus

dem Kondensationsraum in den ausgepumpten Ionisationsraum, bis der Druckunterschied ausgeglichen ist, was sich am Quecksilbermanometer beobachten läßt. Wenn der Stand desselben konstant bleibt, ist dies gleichzeitig ein Beweis für den luftdichten Verschluß des in der flüssigen Luft stehenden Kondensationsgefäßes. Die in das Ionisationsgefäß eingeströmte Luft enthält keine Emanation, denn diese ist noch kondensiert. Von neuem wird bei verschlossenem H_3 ausgepumpt. So wird aus dem Ionisationsraum und dem Kondensationsgefäß die Luft weggeschafft, deren Vorhandensein nachher die gründliche Nachspülung des Kondensationsgefäßes mit Luft erschwert hätte.

Behufs Überführung der RaEm in den luftleer gemachten Ionisationsraum wird bei geöffnetem H_3 das Dewarsche Gefäß mit der flüssigen Luft fortgenommen und an seine Stelle ein größeres Becherglas mit heißem Wasser gesetzt. Auf diese Weise wird das ganze Kondensationsgefäß in einer halben Minute mindestens auf Zimmertemperatur erwärmt und die RaEm frei. Sie entweicht zum Teil in den Ionisationsraum, zum Teil bleibt sie in dem Kondensationsgefäße. Man schließt den Hahn H_3 und öffnet H_1. Ein kleines Quantum trockener Luft strömt dann in das unter niederem Druck stehende Gefäß. Dann wird wieder H_1 geschlossen und H_3 geöffnet. Die Luft strömt aus dem Kondensationsgefäß in den Ionisationsraum. Dieses Verfahren, das eigentlich ein Nachspülen des Kondensationsgefäßes mit trockener Luft ist, wird fortgesetzt, bis der Ionisationsraum bei Atmosphärendruck gefüllt ist. Wir brauchen dazu etwa 0,6 Liter Luft, deren eigene RaEm im Vergleich zu der ganzen aufgespeicherten nicht in Betracht kommt. Ebenso können wir jenen Teil der RaEm vernachlässigen, der zwischen H_4 und H_6 und dem Quecksilberspiegel (6) eingeschlossen ist, weil die Röhren sehr eng sind. Man schließt mit H_3 und H_4 den Ionisationsraum ab und mißt mit dem Elektrometer die durch die eingeschlossene RaEm und ihre Zerfallsprodukte hervorgerufene Ionisierung. H_1 bleibt ebenfalls geschlossen.

Damit könnten wir den Versuch als beendet betrachten; wir können aber noch eine Kontrolle aufstellen, ob aus dem Kondensationsgefäß alle RaEm ausgetrieben ist. Man saugt zu diesem Zweck den Ionisationsraum mit der Pumpe aus, läßt dann aus dem linksstehenden Trockenturm durch den Dreiweghahn H_5 trockene Luft in den Ionisationsraum einströmen, um ihn damit auszuspülen. Diese Spülluft wird mit der Pumpe weggeschafft und ein zweites Mal andere Luft nachgefüllt und wieder weggeschafft. Nach zweimaligem Ausspülen kann man den Ionisationsraum als radiumemanationsfrei betrachten.

In den luftleer gemachten Ionisationsraum führen wir Luft durch den geöffneten Hahn H_3 aus dem Kondensationsgefäß über, und spülen, wie oben beschrieben ist, noch trockene Luft von außen durch den geöffneten H_1 nach, bis das Ionisationsgefäß wieder gefüllt ist. Es zeigte sich dann, daß wir keine weitere RaEm mehr aus dem Kondensationsgefäß überführen konnten, und daß wir somit mit dem ersten Nachspülen alle RaEm ausgetrieben hatten.

Wir haben oben bei der Besprechung der Arbeiten anderer Autoren schon gesehen, daß man die Luft, deren RaEm man auskondensieren und messen will, nur mit begrenzter Geschwindigkeit durch den Kondensationsraum durchsaugen darf. Satterly und Ashman haben die Geschwindigkeit von 0,5 Liter pro Minute verwendet. Bei dieser geringen Geschwindigkeit haben wir mit unserer Anordnung zum Teil den Sauerstoff der durchströmenden Luft verflüssigt. Unsere Messungen haben wir daher mit einer Sauggeschwindigkeit von 2 Liter pro Minute ausgeführt. Behufs Prüfung, ob dabei wirklich das Kondensationsgefäß alle RaEm auskondensiert hatte, machten wir einige Kontrollexperimente. Man schließt (links) an die frühere Apparatur eine Saugflasche von 1120 cm^3 und einen Rezipienten von 10 Liter radiumemanationshaltiger Luft. Man pumpt zuerst Ionisationskammer, Chlorkalziumturm (links) und die Saugflasche aus. Dann öffnet man vorsichtig die Hähne H_9, H_{10} und führt RaEm-haltige Luft aus dem Rezipienten in die Saugflasche und den Ionisationsraum, bis beide unter Atmosphärendruck gefüllt sind. Die Luft, welche in die Ionisationskammer kommt, ist vorher im Trockenturm getrocknet worden. Das Wasser von der Leitung ersetzt im Rezipienten die fehlende Luft. Saugflasche und Ionisationskammer wären auf diese Weise mit RaEm-haltiger Luft von gleicher Konzentration angefüllt, wenn man ein absolutes Vakuum herstellen könnte. Man könnte dann mit dem Elektrometer den RaEmgehalt der Luft in dem Ionisationsraume bestimmen, die geschlossene Saugflasche von der Apparatur abtrennen und die eingeschlossene, bekannte (aus dem Verhältnis der Volumina), RaEmmenge zu einem Kontrollversuche benutzen, indem man untersucht, ob bei der angewandten Geschwindigkeit des Durchsaugens alle RaEm kondensiert wurde. Da aber das Vakuum mit der Wasserstrahlpumpe hergestellt wurde, so benutzten wir das erste aus dem Rezipienten übergeführte Quantum Luft noch nicht, sondern saugten dasselbe noch einmal mit der Saugpumpe ab und ließen ein zweites Mal aus dem Rezipienten langsam Saugflasche, Trockenturm und Ionisationskammer mit RaEm-haltiger Luft anfüllen. Jetzt läßt sich mit Sicherheit sagen, daß die Saugflasche und die Ionisationskammer

RaEm-haltige Luft von gleicher Konzentration enthalten. Wir bestimmen den RaEmgehalt η mit dem Elektrometer, pumpen hernach Ionisationsraum und Trockenturm wieder luftleer, und führen 3 mal trockene Luft in den Ionisationsraum um ihn von RaEm möglichst zu reinigen. In der Saugflasche haben wir $\frac{1120}{821}\eta$ RaEmmenge, wenn η die RaEmmenge in dem Ionisationsraume bedeutet. Diese berechnete Menge können wir auch aus einer Kondensation erwarten. Wir schalten die Saugflasche rechts außen an die Apparatur an, regulieren die Saugvorrichtung, mit der wir die atmosphärische Luft durch die Saugflasche und den Kondensationsraum hindurch saugen wollen, d. h. wir wählen eine Geschwindigkeit des Durchsaugens, die von Anfang an ein wenig höher ist als jene, bei der wir untersuchen wollen. Infolge des Reibungswiderstandes wird nämlich die Sauggeschwindigkeit etwas herabgemindert. Wir öffnen die beiden Hähne der Saugflasche und setzen die Pumpe in Gang. Die Saugflasche wird schnell ausgesaugt sein; Luft aus der Atmosphäre strömt ein und spült dieselbe aus. Wir beobachten dabei genau die Geschwindigkeit des Durchsaugens und halten dieselbe konstant (am leichtesten mit dem Gasometer). Wenn man annehmen kann, daß alle RaEm aus der Saugflasche in das Kondensationsgefäß übergeführt ist, unterbricht man das Durchsaugen. Wir führen nach der früher beschriebenen Methode die in dem Kondensationsgefäß kondensierte RaEm in den Ionisationsraum über. Ist die auskondensierte RaEm der berechneten gleich, so ist damit der Beweis geliefert, daß bei dieser bestimmten Geschwindigkeit des Durchsaugens alle RaEm kondensiert wurde. In der folgenden Tabelle 2 (s. S. 180) sind einige Resultate solcher Kontrollmessungen zusammengestellt.

Zum letzten Experiment ist zu bemerken, daß das etwas zu niedrige Resultat dem Umstande zuzuschreiben ist, daß die Saugflasche und die Trockentürme zu wenig nachgespült worden waren. Es wurde nämlich das Durchsaugen nur 4 Minuten lang fortgesetzt und dabei 12 Liter Luft durchgesaugt, während sonst 15 Liter für die Hälfte des Gases verwendet wurden.

Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen nicht bloß, daß wir zwei, ja drei Liter pro Minute durch das Kondensationsgefäß durchsaugen dürfen, sondern auch, daß in den vorgeschalteten Trockentürmen keine RaEm adsorbiert wird.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die verwendeten Trockentürme frei von radioaktiven Stoffen waren. Zu diesem Zweck wurden die Türme einige Tage luftdicht geschlossen gehalten und dann

Tabelle 2.

Tag i. J. 1917	Geschwindigkeit pro Minute	Inhalt in cm^3		RaEm			Menge der durchgesaugten Luft
		der Saugflasche	des Meßgefäßes	auskondensiert	direkt gemessen	auskondensierte auf das gleiche Volumen umgerechnet	
16. I.	1 Liter	560	821	0,188	**0,28**	$\frac{821}{560} \times 0{,}188 =$ **0,277**	15 Liter
18. I.	2 „	„	„	0,22	**0,33**	$\frac{821}{560} \times 0{,}22 =$ **0,322**	15 „
20. I.	2 „	„	„	0,21	**0,31**	$\frac{821}{560} \times 0{,}21 =$ **0,308**	15 „
10. V.	2 „			3,7	von fester Substanz abgegebene RaEm		15 „
9. VIII.	3 „			3,7			12 „
9. VIII.	3 „	1120	„	4,2	**3,28**	$\frac{821}{1120} \times$ **4,2 = 3,08**	12 „

die eingeschlossene Luft in das Meßgefäß eingeführt; diese erwies sich vollständig emanationsfrei.

Damit die Trockentürme bei dieser Geschwindigkeit des Durchsaugens sicher arbeiten, müssen sie mit gut getrockneten Chemikalien beschickt sein; sonst kann es geschehen, daß Kohlensäure und Wasser aus der Luft im Kondensationsgefäß fest werden und dasselbe verstopft wird.

Es ist leicht 2 Experimente mit je 180 Liter atmosphärischer Luft während eines halben Tages mit 1 Liter flüssiger Luft auszuführen. Dies wurde sowohl aus einer Überschlagsrechnung als auch aus der Praxis gefunden.

Benutzt wurde das Elektrometer von Schmidt (33) mit dazu gehöriger größerer Ionisationskammer. An einem, der am oberen Deckel befindlichen Hähne habe ich ein 19,4 cm langes und 1,18 cm weites Messingrohr angesetzt, das fast bis zum Boden der Ionisationskammer reicht. Auf diese Weise wird die RaEm beim Arbeiten nach der Zirkulationsmethode schneller verteilt. Bei einem benutzten Intervall von 10 Skalenteilen und einer Ablesungsgenauigkeit von $^1/_6$ Skalenteil betrug der Fehler höchstens 0,03 der ganzen Ablesung.

Wenn die Isolation des den Zerstreuungskörper im Innern der Ionisationskammer tragenden Bernsteins im Verlauf der Messungen schlechter wurde, so habe ich, um ein häufiges Öffnen des luftdicht geschlossenen Raumes zu vermeiden, einfach die Kammer luftleer ausgepumpt und

einige Zeit so sich selbst überlassen, wobei eventuell vorhandene Niederschläge verdampften.

Das Elektrometer kann man eichen: 1. mit Ra-Normallösung, indem man die in einer gegebenen Zeit von der bekannten Radiummenge erzeugte RaEm in das Meßgefäß überführt; 2. nach der empirischen Formel von Duane und Laborde (10), nach welcher aus der Zerstreuung in dem Ionisationsraum, aus der Form, dem Volumen und der Oberfläche desselben die Ra-Menge ausgerechnet wird, die mit der in das Meßgefäß eingeführten RaEm im Gleichgewicht steht; 3. mit einem Normalkondensator nach Mache und Flamm (15). Gegen die Verwendung einer Normallösung sprechen sehr begründete Zweifel an der Konstanz der Lösung in praxi. Die Anwendung der Formel von Duane und Laborde auf mein Meßgefäß war wegen des eingeführten inneren Rohres unzulässig und einen Normalkondensator konnte ich des Krieges wegen nicht bekommen. Ich verwendete deshalb an seiner Stelle einen anderen Kondensator, auf den ich die Formel von Duane und Laborde anwenden konnte. Derselbe ist ein Zylinder mit einem aufgesetzten kleinen Halse für die Aufnahme des Bernsteins und des Zerstreuungsdrahtes. Seine Dimensionen sind: Höhe des Zylinders 13,9 cm, Durchmesser 7 cm, Höhe des Halses 1,4 cm, sein Durchmesser 2,3 cm, Länge der Elektrode 15,1 cm, ihr Durchmesser 0,25 cm. Die Kapazität dieses Kondensators zusammen mit dem Wulfschen (38) Elektrometer betrug 12 cm [mit dem Harmsschen (17) Kondensator gemessen]. Die Oberfläche S der Ionisierungskammer und der Elektrode war gleich 404,94 cm^2, das Volumen V des inneren Raumes gleich 532,49 cm^3. Da 1 Curie RaEm nebst den Zerfallsprodukten nach Duane und Laborde einen Strom von $6{,}1 \times 10^6 \left(1 - 0{,}572 \frac{S}{V}\right)$ E.S.E. unterhält, so erzeugt dieselbe in unserem Kondensator einen Strom von $6{,}1 \times 10^6 \times 0{,}565$ E.S.E. Mit dem so geeichten Ionisationsraume wurde der des Schmidtschen Elektrometers folgendermaßen verglichen. Das Volumen des letzteren verhält sich zum Volumen des Zylinderkondensators wie 821 : 532,5. Wenn wir nun beide Ionisationskammern mit RaEm gleicher Konzentration anfüllen und die geeichte Ionisationskammer uns z. B. $8{,}24 \cdot 10^{-4}$ E.S.E. oder $2{,}39 \cdot 10^{-10}$ Curie anzeigt, so gibt bei derselben Konzentration das Elektrometer unter dem Schmidtschen Ionisationsraum einen Strom von 1,72 willkürlichen Einheiten. Da sich aber die Volumina verhalten wie 821 : 532,5, so entsprechen diesem Strom

$$\frac{821}{532{,}5} \times 2{,}39 \times 10^{-10} \text{ Curie oder } 368 \times 10^{-12} \text{ Curie.}$$

Der Skalenbereich erstreckte sich von 256,6 bis 312,2 Volt. Diese Spannung war genügend, um Sättigungsstrom zu liefern. Die folgende Tabelle 3 zeigt den Zuwachs des Stromes infolge der radioaktiven Produkte der RaEm:

Tabelle 3.

Nach:	9min	1h 12min	2h	3h	15h	16h
Strom	0,14	0,16	0,17	0,18	0,16	0,16

Abgelesen wurde nach erreichtem Maximum, also gegen 4h.

Fehlerquellen.

Ebert (l. c.) hat schon gefunden, daß flüssige Luft beträchtliche Mengen Emanation enthält. Ich konnte diese Beobachtung bestätigen, indem ich in die flüssige Luft ein durchlöchertes Gefäß eintauchte, das mit gekörnter Kokosnußkohle (etwa 30 g) angefüllt war. Nachdem das Gefäß mit der Kohle 3 Stunden lang in der flüssigen Luft gestanden hatte, wurde es herausgezogen und dann mit der Kohle bis auf die Zimmertemperatur sich langsam erwärmen gelassen. Erst jetzt wurde die Kohle in einem Porzellanrohr erhitzt, die RaEm ausgetrieben und so eine 1651×10^{-12} g Ra äquivalente Menge Emanation in 1 Liter flüssiger Luft, die aus Bern bezogen wurde, konstatiert. Wie wohl nach Ebert die Emanation aus der flüssigen Luft nicht direkt entweichen kann, ist es leicht möglich, daß bei der Überführung in das Dewarsche Glasgefäß mit den geringen Mengen verdampfender Luft auch Emanation entweicht und den Emanationsgehalt der umgebenden Luft ändert, was bei uns durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen gewesen ist.

Vorteile der Kondensationsmethode.

Ein Vergleich der zuletzt besprochenen Methode mit der Adsorptionsmethode fällt aus folgenden Gründen zum Vorteil der ersteren aus:

1. Ein Nachteil der Kokosnußmethode ist der, daß die tägliche Schwankung des Emanationsgehaltes infolge der langen Dauer (11 Stunden) des Experimentes sich nicht verfolgen läßt. Die Kondensation mit flüssiger Luft erfordert nur eine Stunde, man kann so den täglichen Gang des Emanationsgehaltes verfolgen.

2. Ein zweiter Vorteil unseres Verfahrens liegt darin, daß die Apparatur einfacher und leichter transportabel ist. Man könnte, wie Gockel (16), Bandl (3) vorgeschlagen haben, damit Messungen an entlegenen Orten, auf hohen Bergen, ja sogar im Ballon ausführen.

Für das Durchsaugen würde man mit Vorteil statt der Wasserstrahlpumpe einen Blasebalg verwenden. Man kann leicht mit einem kleinen Gebläse von etwa 6 Liter Inhalt, wie es bei einem Glasgebläse verwendet wird, einen konstanten Luftstrom von 2 Liter pro Minute während längerer Zeit erzeugen.

Gegenüber dem von Ashman und Satterly angewandten Kondensationsverfahren bieten die von uns benutzten Abänderungen zwei Vorzüge. Man braucht erstens weniger flüssige Luft, und kann zweitens die Messung in 6mal kürzerer Zeit ausführen.

Die Abhängigkeit des RaEmgehaltes (in Freiburg) von meteorologischen Faktoren.

Wegen Mangels an flüssiger Luft konnten keine zahlreichen Messungen nach der Kondensationsmethode ausgeführt werden. Eine während der Messungen eingetretene Beschädigung an der hiesigen Luftverflüssigungsmaschine konnte während des Krieges nicht ausgebessert werden und wir sahen uns genötigt, die flüssige Luft von den Schweizerischen Kohlensäure-Werken A.-G. in Bern zu beziehen, die sie uns in entgegenkommender und prompter Weise geliefert haben. Aber wegen damit verbundener Umständlichkeit mußten wir uns auf verhältnismäßig wenige Messungen beschränken. Da es uns doch daran lag den Emanationsgang zu verfolgen, wurden auch noch einige Messungen mit Kokosnußkohle ausgeführt.

Die Messungen wurden im Physikalischen Laboratorium, das sich im Erdgeschoß befindet, ausgeführt. Die Luft wurde durch ein 1 m über dem Erdboden durch das Fenster geleitetes Glasrohr aus einem Hof angesaugt. Dieser hat 3360 m^2 Flächeninhalt, ist an 3 Seiten von 1 Stock hohen Gebäuden umschlossen; der Boden ist teilweise mit Gras, teilweise mit Flußschotter bedeckt. Die Luft wurde in einer Ecke dieses Hofes angesaugt. Das Institutsgebäude befindet sich im Süden der Stadt, auf dem linken Ufer der Saane und ist auf Moränenboden aufgebaut. Auf der von der Ansaugestelle abgewendeten Seite des Hauses befindet sich in ungefähr 400 m Entfernung ein zum Ufer der Saane absteigender Wald. Das Physikalische Laboratorium befindet sich in 630 m Seehöhe.

Die Tabelle A (s. S. 185—189) enthält die für jeden Beobachtungstag gefundene RaEmmenge und die meteorologischen Faktoren von 4 Tagen vor dem Versuche. Die Angaben über die meteorologischen Faktoren sind den Aufzeichnungen der 1,5 km von unserem Beobachtungsort entfernten meteorologischen Station entnommen. Die Messungen wurden dort täglich um $7^1/_2{}^h$, $1^1/_2{}^h$ und $9^1/_2{}^h$ ausgeführt.

Bei unseren Tabellen B (s. S. 189) und C (s. S. 190), die die Abhängigkeit der RaEmmenge von der Richtung und Stärke des Windes angeben sollen, wurden die Mittel der einzelnen Monate genommen, und dies aus dem Grunde, weil gewisse meteorologische Faktoren, die in einzelnen Jahresperioden von ausschlaggebender Bedeutung für RaEmmenge sind, in anderen Perioden vollständig ausbleiben. Wir können in den einzelnen Perioden von 4 Tagen, die der Messung unmittelbar vorangehen, die Winde mit S- und SW-Richtung einerseits und diejenigen mit N- und NE-Richtung andererseits nach ihrer Stärke übersichtlich summieren, indem wir die Windstärke des Windes mit dem Index 0 gleich 0, diejenige des Windes mit dem Index 1 gleich 1, . . . des Windes mit dem Index 3 gleich 3 schreiben. Der Einfluß einer bestimmten Windrichtung und Stärke auf die RaEmmenge ist natürlich größer kurz vor der Messung als 3 Tage vorher; diesem Umstande haben wir Rechnung getragen, indem wir die Windstärken der zwei letzten Tage mit 2 multiplizierten. Die so erhaltene Summe ist in der Tabelle B, als Summe der „Windstärke in bezug auf RaEmgehalt", bezeichnet.

Aus der Tabelle B können wir entnehmen, daß in den Monaten Januar, Februar, Mai und Oktober 1917 eine deutliche Abhängigkeit des RaEmgehaltes der Atmosphäre von der Windrichtung sich nachweisen ließ in der Weise, daß bei vorherrschenden S-, hauptsächlich SW-Winden, in der Periode von 4 Tagen, die RaEmmenge geringer ist als bei vorherrschenden N-, hauptsächlich NE-Winden. In den Monaten Juni, Juli und August herrschten SW- gegenüber den NE-Winden so stark vor, daß keine Vergleiche angestellt werden konnten.

Wir betrachten eine Periode von 4 Tagen als nicht stürmisch, wenn die Summe des Indizes der „Windstärken in bezug auf RaEmgehalt" kleiner ist als 14, d. h. der Mittelwert aller „Windstärken in bezug auf RaEmgehalt". Aus der Tabelle C ergibt sich, daß im Januar, Februar, Mai und Juni während stürmischen Perioden weniger RaEm als bei nicht stürmischen Perioden zu verzeichnen war. Die Messungen von Juli und August haben wir nicht mitgezählt, weil diese Zeit ausschließlich aus stürmischen Perioden bestand.

Am deutlichsten zeigt die Messung vom 22. Juni, wie nach starkem Regen und starkem Wind die RaEmmenge sehr gering ist. Die 3 Versuche von 25., 27. und 29. d. M. zeigen uns vermehrte RaEmmenge nach kleineren Niederschlagsmengen und geringerer Windstärke. Die Messung vom 16. August zeigt wieder einen kleinen Wert nach vorausgegangenem starken Regen und starken Winde.

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung	RaEm in cm³ × 10¹⁸ Curie	Bemerkungen
8. Jan.	692,0			SW_1 SW_2 E_1		Die mit Sternchen versehenen Zahlen der RaEmmenge beziehen sich auf die Messungen mit der Kohle, sonst auf jene mit der flüssigen Luft. Die Versuche mit der flüssigen Luft sind nachmittags ausgeführt worden (180 Liter). Im allgemeinen ist durch die Kohle 11 Stunden lang während des Tages durchgesaugt worden, selten während der Nacht.
9. „	686,6	16,5		SW_2 SW_2 SW_2		
10. „	691,2	2,0		SW_1 NE_0 NE_0		
11. „	698,2			SW_1 SW_1 SW_1		
11. „					121	
23. „	704,2			E_0 NE_1 NE_1		
24. „	698,7			NE_1 NE_1 NE_1		
25. „	698,9			0 E_0 S_0		
26. „	697,8			S_1 S_0 NE_2		
26. „					305	
28. „	690,9			NE_2 NE_2 NE_2		
29. „	691,7	1,3		NE_1 NE_1 NE_1		
30. „	691,0			SW_1 NE_1 N_0		
31. „	690,9	0,5		0 NE_0 NE_1		
31. „					128	
1. Febr.	697	1,6		NE_1 NE_1 SW_2		
2. „	694,8			SW_0 SW_0 0		
2. „					185	
4. „	698,1			SW_1 SW_0 SW_1		
5. „	697,5	1,0		SW_1 SW_0 SW_0		
6. „	695,9	11,1		NE_2 NE_1 NE_1	2 Versuche:	
7. „	697,7			NE_2 NE_3 NE_3		
7. „					121;121	
9. „	704,7			0 NE_1 SW_1		
10. „	704,1			SW_1 SW_0 SW_1		
11. „	701,2			0 SW_0 SW_1		
12. „	697,2	0,6		SW_2 SW_2 0		
12. „					97	
13. „	702,1			SW_1 N_1 NE_0		
14. „	704,2			NE_0 NE_0 N_1		
15. „	705,5			S_1 SW_1 SW_1		
16. „	706,4			SW_0 0 SW_1		
16. „					167	
18. „	706,2	1,7		SW_1 SW_1 NE_1		
19. „	704,8			SW_1 SW_0 SW_1		
20. „	705,3			SW_1 SW_1 0		

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung	RaEm in cm³ × 10¹⁸ Curie	Bemerkungen
21. Febr.	700,0	1,0		SW_2 SW_1 SW_1		
21. „					72	
23. „	707,2	0,8		NE_1 NE_1 0		
24. „	709,8			SW_1 N_1 S_1		
25. „	710,2			S_1 SW_0 S_1		—
26. „	708,5			SW_1 0 S_1		
26. „					132	
1. Mai	705,2			S_1 NE_2 E_1		
2. „	706,5			E_1 NE_2 NE_0		
3. „	706,0			SE_1 NE_2 NE_1		
4. „	704,8			SW_0 N_0 S_1		
3/4. „					109*	
5. „	702,9			S_0 0 SW_1		
6. „	700,9			SW_1 N_1 NE_2		
7. „	701,8	1,7		NE_0 N_1 N_0	2 Ver-	
8. „	700,4	6,3		SW_1 SW_2 SW_2	suche:	
7. „					144;156	
7/8. „					166*	
12. „	705,2			S_0 NE_1 SW_1		
13. „	706,2			SW_1 N_1 SW_0		
14. „	705,8			S_1 W_2 S_1		
15. „	704,1	5,7		0 E_1 0		
14. „					90*	
14/15. „					69*	
19. „	697,3			N_1 NE_1 SW_1		
20. „	695,6			SW_0 SW_1 SW_1		
21. „	698,4	0,1		SW_0 N_1 SW_1		
22. „	700,9	11,0		SW_1 SW_1 S_1		
22. „					90*	
23. „	705,6	7,5		N_1 N_1 SW_0		
24. „	709,3			SW_1 N_1 0		
25. „	711,2			N_1 N_1 N_0		
26. „	708,7			SW_0 N_1 N_0		
25/26. „					109*	
1. Juni	706,9	6,8		S_0 W_1 SW_1		

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung	RaEm in cm³ × 10¹⁸ Curie	Bemerkungen
2. Juni	708,6	0,2		SW_1 W_1 SW_1		
3. „	712,3			SW_0 N_1 NE_1		
4. „	710,4	0,2		E_1 NE_1 0		
4. „					103*	
5. „	708,1			SW_1 NE_1 S_1		
6. „	708,0	0,3		S_1 E_1 SW_2		
7. „	708,0			SW_0 E_1 SW_1		
8. „	707,0	1,0		SW_1 NE_1 SW_0		
8. „					82*	
9. „	706			NE_0 N_1 0		
10. „	705,8			S_0 W_1 SW_0		
11. „	704	3,0		SW_0 0 SW_0		
12. „	703,2	3,0		SW_1 SW_1 0		
12. „					131*	
16. „	708,7			SW_1 NW_1 0		Mittlere Regenmenge zwischen 29. Mai und 29. Juni 3,1 mm
17. „	708,5			SW_1 SW_1 NW_1		
18. „	706,7			SW_1 W_1 SW_1		
19. „	703,2			SW_1 N_1 SW_{1-2}		
19. „					102*	
20. „	700,3			N_1 N_1 SW_1		
21. „	703,8	10,6		SW_1 N_1 SW_2		
22. „	704,3	29,6		SW_3 SW_3 SW_0		
22. „					54*	
23. „	707,1	3,5	zwischen	SW_1 SW_2 SW_0		
24. „	707,1	0,4	21. VI.	N_1 N_1 SW_1		
25. „	708,9		u. 24.	SW_1 SW_1 SW_1		
25. „			11		86*	
26. „	708,1		zwischen	SW_0 SW_2 SW_0		
27. „	707,0	2,1	21. u. 27.	SW_0 N_1 SW_0		
27. „			5,7		129*	
28. „	705,0	0,6	zwischen	S_0 E_1 SE_1		
29. „	703,6	2,5	21. u. 29.	0 SW_1 0		
29. „			4,9		160*	
9. Juli	701,8	14,3	zwischen	SW_1 SW_2 SW_2		
10. „	702,0	7,0	9. VII.	SW_2 SW_2 SW_1		

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung			RaEm in cm³ × 10¹⁸ Curie	Bemerkungen
11. Juli	707,7	7,3	u.12.VII.	SW_1	W_1	W_1		
12. „	710,4		7	S_0	NE_1	NE_0		
12. „							142	
14. „	709,0		zwischen	SW_1	SW_1	SW_1		Mittlere Regenmenge zwischen 4. Juli und 19. Juli 5,2 mm
15. „	706,0		16. u. 17.	SW_2	SW_2	0		
16. „	707,1	6,0	6,7	SW_1	NE_1	W_1		
17. „	706,5	7,5		SW_0	SW_0	SW_1		
17. „							237*	
18. „	708,2	4,6	zwischen	SW_1	W_1	W_1		
19. „	708,8		17. u. 19.	SW_1	W_2	SW_1		
19. „			3				175*	
3. Aug.	701,9	2,3	zwischen	SW_1	SW_1	SW_1		
4. „	701,6	0,4	30. Juni	SW_1	SW_2	SW_2		
5. „	702,8	0,8	u. 6.Aug.	SW_1	N_1	0		
6. „	702,2	5,6	13,5	S_1	N_1	SW_1		
6. „							91*	
			zwischen				2 Ex-	Am 9. August ist der Adsorptionskoeffizient der Kohle bestimmt worden, u. zw. 164:118,5 = 1:0,72.
7. „	701,3	1,6	30. Juli	S_1	NE_1	SW_1	peri-	
8. „	700,7	2,0	bis	SW_1	N_1	SW_1	mente:	
9. „	699,5		9. Aug.	SW_0	N_0	SW_2	118,5*	
9. „			11,2				164	
10. „	703,1	18,4	zwischen	SW_1	SW_2	SW_2		
11. „	703,9	0,3	10. Aug.	SW_1	SW_2	SW_1		
12. „	703,6	18,8	und	N_1	N_1	0		Mittlere Regenmenge zwischen 30. Juli und 16. August 8,8 mm
13. „	702,4	0,3	13. Aug.	SW_0	N_1	SW_1		
13. „			12				132*	
			zwischen					
14. „	700,8	0,6	30. Juli	SW_1	SE_1	SW_2		
15. „	702,8	6,9	bis	SW_2	SW_3	SW_2		
16. „	704,9	2,9	16. Aug.	SW_1	SW_1	SW_1		
16. „			8,8				64*	
16.Oktbr.	709,5	1,3		0	N_1	0		
17. „	705,0			0	0	0		
18. „	703,3			SW_1	0	SW_1		
19. „	704,8	6,4		SW_1	SW_1	SW_1		
19. „							122*	

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung			RaEm in cm³ × 10^18 Curie	Bemerkungen
20. Oktbr.	708,7	5,2		NE_0	NE_2	NE_2		
21. „	709.4			NE_1	NE_2	NE_0		
22. „	710,4			W_0	N_1	SW_1		
22. „							218*	
23. „	704,3	13,3		SW_1	SW_1	SW_2		
24. „	698,2			SW_1	N_2	SW_2		
24. „							91*	

Tabelle B.

Tag	Windstärke der Periode von 4 Tagen			RaEm
	zusammen	S	N	
11. Januar	16	15	0	121
12. Februar	14	13	1	97
16. „	9	7	2	167
21. „	15	14	1	72
26. „	11	8	3	132
Mittel	13	11	2	118
26. Januar	7	2	5	305
31. „	13	2	11	128
2. Februar	11	5	6	185
7. „	21	3	18	121
Mittel	13	3	10	185
14. Mai	14	6	4	90
14.—15. „	16	8	4	69
22. „	13	9	4	90
Mittel	14	8	4	83
3.—4. Mai	15	3	10	109
7. „	12	4	8	144, 156
7.—8. „	9	4	5	166
25.—26. „	11	2	9	109
Mittel	12	3	8	137

Tabelle B.

Tag	Windstärke der Periode von 4 Tagen			RaEm
	zusammen	S	N	
19. Oktober	9	8	1	122
22. „	15	3	12	218
24. „	19	11	8	91
8. Juni	15	9	3	82
12. „	6	4	1	131
19. „	15	9	4	102
22. „	27	22	5	54
25. „	19	15	4	86
27. „	12	8	4	129
29. „	9	6	1	160
Mittel	15	10	3	106
4. Juni	13	3	6	103
12. Juli	18	12	2	142
17. „	13	8	3	237
19. „	16	6	1	189
Mittel	16	9	2	189
6. August	16	12	4	91
9. „	12	8	4	164
13. „	15	9	6	132
16. „	24	23	1	64
Mittel	17	13	4	113

Tabelle C.

Stürmisch		Nicht stürmisch	
Tag	RaEm	Tag	RaEm
11. Januar	121	26. Januar	305
7. Februar	121	31. „	128
12. „	97	2. Februar	185
21. „	72	16. „	167
		26. „	132
Mittel	103	Mittel	183

Tabelle C.

Stürmisch		Nicht stürmisch	
Tag	RaEm	Tag	RaEm
3.—4. Mai	109	7. Mai	144
14. „	90	7.—8. „	166
14.—15. „	69	22. „	90
		25.—26. „	109
Mittel	89	Mittel	127
8. Juni	82	4. Juni	103
19. „	102	12. „	131
22. „	54	27. „	129
25. „	86	29. „	160
Mittel	81	Mittel	131
12. Juli	142	17. Juli	237
19. „	189		
Mittel	165		
6. August	91	9. August	164
13. „	132		
16. „	64		
Mittel	99		

Die Zunahme der RaEmmenge im Monat Juli im Vergleich mit der im Monat Juni, wo wir eine kleinere Regenmenge zu verzeichnen hatten (vom 29. Mai bis zum 29. Juni 3,1 mm) ist der intensiveren Sonnenstrahlung entsprechend trotz einer mittleren täglichen Regenmenge von 5 mm vom 4. Juli bis zum 19. d. M.

Im August zeigen die geringeren RaEmmengen eine deutliche Abhängigkeit von den großen Niederschlagsmengen vom 30. Juli bis zum 16. August 8,8 mm.

Daß die Menge der RaEm bei SW- geringer ist als bei NE-Winden läßt sich nach unserer Ansicht dadurch erklären, daß die hiesigen *SW*-Winde über hohe Gebirgszüge zu uns gelangen und deshalb an RaEm arm sind, während umgekehrt *NE*-Winde über tief liegendes Flachland hinstreifend reichlichere RaEm mitführen.

Den Einfluß der Windstärke auf die RaEmmenge in den niederen Luftschichten kann man sich dahin deuten, daß dieselbe die in der Tiefe reichlicher vorhandene RaEm in größere Höhen trägt. Starke Winde werden dies in erhöhterem Maße bewirken als schwache.

Den Einfluß von Regen und Sonnenstrahlung auf die RaEmmenge können wir so auffassen, daß der Regen gewissermaßen die Poren des Bodens verstopft, die Sonnenstrahlen aber den feuchten Boden auflockern.

Zwischen Winter und Sommer fanden wir gar keine Unterschiede in der RaEmmenge, obwohl im Winter der Boden von einer Eiskruste und einer Schneedecke bedeckt ist und die Sonne den Boden kaum erwärmen konnte. Ähnliches hat auch Eve (14) in Montreal beobachtet. Starke Barometerstürze waren im Winter zu verzeichnen, im Sommer aber nicht. Einen direkten Beweis dafür, daß Barometerstürze saugende Wirkung auf die Bodenluft ausüben, wie Mache und Rimmer (22) bewiesen haben, konnte ich nicht erbringen, weil die Messungen in zu weiten Intervallen erfolgten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Menge der RaEm in der Atmosphäre (in Freiburg) abhängt: 1. von der Windrichtung, 2. von der Windstärke, 3. von der Sonnenstrahlung und 4. von der Regenmenge. Messungen über Emanationsgehalt der Bodenluft und über Ionisation in der Nähe des Erdbodens haben zu ähnlichen Resultaten geführt. Näheres darüber ist in der Dissertation selbst zu finden.

Die Resultate der Emanationsmessungen verschiedener Beobachter von verschiedenen Orten sind, nach Meyer und Schweidler (24) in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4.

Autor	Ort	Zeit	Methode der Beobachtung	Zahl der Beobachtung	Em.-Gehalt in $10^{-18}\frac{\text{Curie}}{\text{cm}^3}$ Mittel	Max.	Min.
A. S. Eve	Montreal	1907/80	Kohle	41	60	127	18
J. Satterly	Cambridge (Engl.)	1908	„	8	88		
„	„	1908	fl. Luft	21	124		
„	„	1909/10	Kohle	58	105	350	35
G. C. Ashman	Chicago	1908	fl. Luft	6	95	200	45
J. R. Wright u. O. F. Smith	Manila (Meeres-Niveau)	1912/13	Kohle	21	82,5	154	42
„	M. Panai (J. Luzon, 2460 m)	1913	„	10	19,2	34	8
„	Manila	1913/14	„	29	63,4	145	14
P. J. Olujić	Freiburg (Schw.) 630 m	1917	fl. Luft	14	131	305	54
„	„	1917	Kohle	22			

Eve findet im Mittel 60×10^{-18} Curie/cm³, Satterly 105×10^{-18}, Ashman 95×10^{-18}, Wright und Smith bei Messungen in Manila 73×10^{-18}, auf dem M. Pauai $19{,}2 \times 10^{-18}$ Curie/cm³. Der Mittelwert aus unseren Messungen ist 131×10^{-18}, der kleinste 54×10^{-18} und der höchste Wert 305×10^{-18} Curie/cm³. Unser Mittelwert ist der größte bis jetzt beobachtete, was damit zusammenhängen dürfte, daß wir hier in Freiburg auch im Boden größere Mengen RaEm gefunden haben als andere Autoren an ihren Beobachtungsstellen.

Die Abhängigkeit der RaEmmenge in der Atmosphäre von meteorologischen Faktoren, wie sie schon früher Satterly in Cambridge, Wright und Smith in Manila festzustellen versuchten, ist (ausgenommen die Windrichtung, die bei zuletzt genannten Autoren keinen Einfluß zeigte) im wesentlichen die gleiche, die wir hier gefunden haben, d. h. bei zunehmendem Regen und wachsender Windstärke vermindert sich der RaEmgehalt und umgekehrt.

Wie oben festgestellt, hängt der Emanationsgehalt der Atmosphäre hier in Freiburg von Windrichtung und Stärke, Bodenfeuchtigkeit und Sonnenbestrahlung ab, dagegen ergibt sich kein Zusammenhang mit der allgemeinen Wetterlage.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurde die Anwendungsmöglichkeit der Absorptionsmethode diskutiert; Versuche beschrieben, die mit Kokosnußkohle gemacht wurden, und Versuche bei Satterly, Wright und Smith beleuchtet; eine Vereinfachung der Kondensationsmethode durch Verwendung eines neuen Kondensationsgefäßes angegeben.

Es sind die Resultate von Messungen der RaEmmenge in der Atmosphäre in verschiedenen Jahreszeiten angegeben, die sowohl nach der Adsorptionsmethode als auch mit der Kondensationsmethode ausgeführt worden sind. Es ist eine Abhängigkeit der RaEmmenge in Freiburg (i. d. Schweiz) von der Windrichtung und Stärke, Sonnenbestrahlung und der Regenmenge gefunden worden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. A. Gockel unternommen und in seinem Laboratorium für kosmische Physik der Universität Freiburg (i. d. Schweiz) ausgeführt. Es sei ihm auch an dieser Stelle für die vielen Ratschläge und das Interesse, mit dem er das Fortschreiten der Arbeit verfolgte, der innigste Dank ausgesprochen.

Literatur.

1. G. C. Ashman, Sill. Journ. (4), 26, 119, 1908.
2. J. L. Baerwald, Dissertation, Freiburg (Breisgau), 1906.
3. E. Bandl, Phys. Ztschr. **17**, 193, 1916.
4. O. Boudouard, Ann. Chim. Phys. (7) 24, 79.
5. O. Boudouard, Bull. soc. chim. (3) 21, 465.
6. R. W. Boyle, Phil. Mag. (6) **17**, 389, 1909.
7. W. H. Bragg, Phil. Mag. (6) **13**, 333, 1907.
8. L. Bunzl, Wien. Ber. **115**, 21, 1906.
9. P. Curie u. A. Debierne, C. R. 132, 770, 1901.
10. Duane u. Laborde, Radium **7**, 162, 1910.
11. H. Ebert, Sitzungsber. Akademie München 33, 136, 1903.
12. A. S. Eve, Phil. Mag. (6) **10**, 98, 1905.
13. A. S. Eve, Phil. Mag. (6) **14**, 724, 1907.
14. A. S. Eve, Phil. Mag. (6) **16**, 622, 1908.
15. L. Flamm, Phys. Ztschr. **14**, 1122, 1913.
16. A. Gockel, N. Denkschriften d. Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft Bd. 53, S. 3, 43.
17. F. Harms, Phys. Ztschr. **5**, 47, 1904.
18. E. Henriot, Radium **5**, 43, 1908.
19. R. Hofmann, Phys. Ztschr. **6**, 337, 1905.
20. M. Kofler, Phys. Ztschr. **9**, 6, 1908.
21. K. W. Kohlrausch, Phys. Ztschr. **13**, 1195, 1912.
22. H. Mache u. T. Rimmer, Phys. Ztschr. **7**, 617, 1906.
23. St. Meyer, Wien. Ber. **122**, 1281, 1913.
24. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, Teubner, 1916.
25. Mohr, Ann. Phys. 51, 549, 1916.
26. H. Rausch v. Traubenberg, Phys. Ztschr. **5**, 130, 1904.
27. E. Rutherford u. Soddy, Phil. Mag. (16) **5**, 561, 1903.
28. E. Rutherford, Nature **74**, 634, 1906.
29. E. Rutherford, Manch. Proc. 53, 38, 1908.
30. J. Salpeter, Wien. Ber. **118**, 1197, 1909; **119**, 108, 1910.
31. I. Satterly, Phil. Mag. (6) **16**, 584, 1908.
32. I. Satterly, Phil. Mag. (6) **20**, 1, 8, 28, 36, 783, 1910.
33. H. W. Schmidt, Phys. Ztschr. **6**, 561, 1905.
34. E. Schrödinger, Wien. Ber. **122**, 2033, 1913.
35. I. R. Wright u. O. F. Smith, Phys. Ztschr. **15**, 31, **36**, 37, 1914.
36. I. R. Wright u. O. F. Smith, Philip. J. Science, Febr. 51, 63, 1914.
37. I. R. Wright u. O. F. Smith, Phys. Rev. (2) **5**, 459, 461, 1915.
38. Th. Wulf, Phys. Ztschr. **8**, 246, 1907.

(Eingegangen 31. Januar 1918.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

F. M. Bishop, The ionization potential of electrodes in various gases. Phys. Rev. **10**, 244—252, 1917.

B. Davis and **F. S. Goucher,** Ionization and excitation of radiation by electron impact in mercury vapor and hydrogen. Phys. Rev. **10**, 101 bis 115, 1917.

M. Ernst, Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **17**, 35—48, 68—79, 1917.

J. A. Gilbreath, Ionization of potassium vapor by ordinary light. Phys. Rev. **10**, 166—170, 1917.

G. Hertz, Über den Energieaustausch bei Zusammenstößen zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268 bis 288, 1917.

F. Horton, The application of thermionic currents to the study of ionization by collision. Phil. Mag. **34**, 461—477, 1917.

H. Piwnikiewicz, Experimentelles zur Lumineszenz und Ionisation des Quecksilberdampfes. Krak. Anz. 1914, 319—334.

R. W. Wood and **S. Okano,** On the ionizing potential of sodium vapor. Phil. Mag. **34**, 177—184, 1917.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

F. M. Bishop, The ionization potential of electrodes in various gases. Phys. Rev. **10**, 244—252, 1917.

H. T. Booth, Distribution of potential in a corona tube. Phys. Rev. **10**, 226—244, 1917.

A. Jachan, Quantitative Untersuchung des Kathodenfalles der Glimmentladung beim Einfallen fremder Kathodenstrahlen. 40 S. Diss. Berlin 1916.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. (Die Doppelschicht im Auftreffpunkt der Kathodenstrahlen.) Ber. u. Verh. Leipz. Ges. d. Wiss. **69**, 45—56, 1917.

W. Mathiesen, Neue Untersuchungen des Lichtbogens unter Druck. Elektrot. Ztschr. **38**, 573—575, 1917.

P. Neubert, Bemerkung über die geschichtete positive Glimmentladung. Ann. d. Phys. **53**, 492—496, 1917.

D. L. Rich, Oscillatory spark discharges between unlike metals. Phys. Rev. **10**, 140—155, 1917.

F. Rother, Untersuchungen über den Elektrizitätsübergang bei ultramikroskopischen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphären der Metalle. 49 S. Diss. Leipzig 1914.

E. Rumpf, Über Ionisationsmessungen im Geißlerrohr. Ann. d. Phys. **58**, 373—408, 1917.

F. Skaupy, Druckdifferenzen in gleichstromdurchflossenen Edelgasröhren. Verh. D. Phys. Ges. **19**, 264—267, 1917.

M. Toepler, Über den inneren Aufbau von Gleitbüscheln und die Gesetze ihrer Leuchtfäden. Ann. d. Phys. **53**, 217—234, 1917.

3. Elektrische Strahlen.

N. Åkesson, Über die Geschwindigkeitsverluste bei den langsamen Kathodenstrahlen und über deren selektive Absorption. Lunds Arsskr. **12**, Nr. 11, 46 S. 1916.

F. M. Bishop, The ionization potential of electrodes in various gases. Phys. Rev. **10**, 244—252, 1917.

R. Malmström, Zur Theorie der Versuche von Kaufmann und Bucherer über β-Strahlen. Phys. Ztschr. **19**, 43—47, 1918.

4. Die Ionen in Metallen.

B. Beckman, On the Hall effect and the change of the electric resistance in a transverse magnetic field at low temperatures, down to the melting point of hydrogen. Onnes Comm. Leiden, Suppl. No. 40 to Nos. 145 bis 156, 66 S., 1915.

C. Benedicks, Sur l'effet thermoélectrique par étranglement dans le cas du mercure. C. R. **165**, 426—428, 1917.

G. Borelius, Über die thermoelektrischen Erscheinungen als Mittel zur Analyse der metallischen Mischkristalle und über den Ursprung der Thermoelektrizität. Ann. d. Phys. **53**, 615—628, 1917.

G. Borelius u. A. E. Lindh, Widerstand, Peltierwärme und elektrische Nachwirkung außerhalb und in einem Magnetfelde, besonders im kristallinischen Wismut. Ann. d. Phys. **53**, 97—137, 1917.

G. L. Gray, Der elektrische Widerstand und der Temperaturkoeffizient von Kupfer-, Nickel- und Manganlegierungen. Elektrochem. Zeitschr. **23**, 171—173; **24**, 27—30; 51—53; 78—80, 1917.

R. W. King, The electrical conductivity of sputtered films. Phys. Rev. **10**, 291—300, 1917.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. *I.* The imitation of an Ampère molecular current or of a permanent magnet by means of a supra-conductor. Onnes Comm. Leiden No. 140, 9—18, 21—23, 1914.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. *L.* The persistence of currents without electromotive force in supra-conducting circuits. (Continuation of *I.*) Onnes Comm. Leiden, No. 141, 15—21, 1914.

H. K. Onnes and K. Hof, Further experiments with liquid helium. N. Hall-effect and the change of resistance in a magnetic field. X. Mea-

surements on cadmium graphite, gold, silver, bismuth, lead, tin and nickel, at hydrogen and helium temperatures. Onnes Comm. Leiden, No. 142, 13—21, 1914.

D. Reichinstein, Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge in der lichtempfindlichen Selenzelle. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17**, 16—33, 1917.

5. Ionisation in Elektrolyten.

E. Branly, Conductibilité électrique du mica. C. R. **165**, 450—455, 1917.

H. J. M. Creighton, Elektrolytische Dissoziation in nichtwässerigen Lösungen. Journ. Franklin Inst. **182**, 745—760, 1916.

A. Johnsen, Kohäsion, Leitvermögen und Kristallstruktur. Münch. Ber. 1917, 75—82.

H. H. Poole, On the temperature variation of the electrical conductivity of mica. Phil. Mag. **34**, 195—209, 1917.

W. Stuckgold, Solubilité et dissociation de quelques électrolytes dans l'éthyluréthane. Journ. chim. phys. **15**, 502—516, 1917.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

H. R. Kruyt, Neuere Untersuchungen über kapillarelektrische Erscheinungen im Zusammenhang mit der Kolloidchemie. Chem. Weekblad **14**, 766—776, 1917.

V. Polara ed **A. Maresca,** Sul doppio stato elettrico al contatto del mercurio con liquidi organici debolmente conduttori. Nota I. Lincei Rend. **26**, 91—94, 1917. Nota II. Ebenda 122—127, 1917.

A. Smits, Elektromotorische Gleichgewichte und die Erscheinungen der Polarisation und der Passivität. Chem. Weekblad **14**, 850—879, 1917.

A. Smits and **C. A. L. de Bruyn,** On the electrochemical behaviour of nickel. Proc. Amsterdam **20**, 394—403, 1918.

J. Stock, Beiträge zur Kenntnis der elektrischen Endosmose. Krak. Anz. 1914, 95—106.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. Bateman, Some fundamental concepts of electrical theory. Phil. Mag. **34**, 405—423, 1917.

L. Flamm, Die charakteristischen Maßzahlen für das Elektron in Verknüpfung mit den Strahlungskonstanten. Phys. Ztschr. **18**, 515—521, 1917.

K. Glitscher, Spektroskopischer Vergleich zwischen den Theorien des starren und des deformierbaren Elektrons. 31 S. Diss. München 1917.

J. Kroo, Zur Theorie der Intensitätsverteilung innerhalb der Absorptionslinien. Krak. Anz. 1916, 507—524.

J. Parankiewicz, Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln, bestimmt aus deren Fallgeschwindigkeit und Farbe. Phys. Ztschr. **18**, 567—574.

J. Parankiewicz, Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer

Atomistik der Elektrizität. (Erörtert an Ölkügelchen.) Ann. d. Phys. **53**, 551—568, 1917.

M. Planck, Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. **53**, 241—256, 1917.

A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien, Ergänzungen und Erweiterungen. Münch. Ber. 1916, 131—182.

A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Intensitätsfragen. Münch. Ber. 1917, 83—109.

A. Sommerfeld, Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modells und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2. Ann. d. Phys. **53**, 497—550, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

J. R. Ashworth, Remarks on Miss Bruins communication. Phil. Mag. **34**, 381—382, 1917.

E. Bruins, On the application of van der Waals equation of state to magnetism. Phil. Mag. **34**, 380—381, 1917.

K. Großmann, Einige physikalische Eigenschaften des kolloiden Eisens. 64 S. Diss. Erlangen 1916.

R. Jaeger, Die Dielektrizitätskonstante fester Körper bei verschiedenen Wellenlängen. Ann. d. Phys. **53**, 409—460, 1917.

W. John, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft. 54 S. Diss. Leipzig 1916.

A. W. Smith, Demagnetization of iron. Phys. Rev. **10**, 284—290, 1917.

Th. Wereide, Das Magneton als Funktion der Planckschen Konstante. Ann. d. Phys. **53**, 574, 1917.

S. R. Williams, Comparative studies of magnetic phenomena. VIII. A study of the Joule and Wiedemann magnetostrictive effects in the same specimens of nickel. Phys. Rev. **10**, 129—139, 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. Großmann u. M. Wreschner, Über Drehungsumkehrung und anomale Rotationsdispersion. Journ. f. prakt. Chem. **96**, 125—165, 1917.

F. M. Jaeger, Investigations into Pasteur's principle of the connection between molecular and crystallonomical dissymmetry. III. Racemic and optically active complex salts of trivalent rhodium. Proc. Amsterdam **20**, 244—262, 1917.

F. M. Jaeger, Investigations into Pasteur's principle of the connection between molecular and crystallonomical dissymmetry. IV. Racemic and optically active complex salts of rhodium-tri-oxalic acid. Proc. Amsterdam **20**, 263—279, 1917.

F. Kehrmann u. M. Sandor, Über Chinonimid-Farbstoffe VII. Über die Spektren der einfachen Azoxin-Farbstoffe. Chem. Ber. **50**, 1667 bis 1673, 1917.

F. Kehrmann u. M. Sandor, Über Chinonimid-Farbstoffe. VIII. Neue

ergänzende Beobachtungen über die Absorptionsspektren der einfachsten Azothionium-Verbindungen. Chem. Ber. 50, 1673—1682, 1917.

F. Kehrmann u. **M. Sandor,** Über Chinonimid-Farbstoffe. IX. Absorptionsspektren der einsäurigen Salze von Phenylderivativen des 3,6-Diaminophenozoxoniums. Chem. Ber. 50, 1682—1683, 1917.

H. Kohn, Die Lichtstärke des schwarzen Körpers in Hefnerkerzen und die Strahlungskonstanten der Glühlampenkohle. Ann. d. Phys. 53, 320 bis 336, 1917.

A. K. Macbeth and **A. W. Stewart,** The absorption spectra of substances containing conjugated and unconjugated systems of triple bonds. Journ. Chem. Soc. 111, 829—841, 1917.

D. B. Meek, The absorption spectra of some polyhydroxyanthraquinone dyes in concentrated sulphuric acid solution and in the state of vapor. Journ. Chem. Soc. 111, 969—988, 1917.

W. J. H. Moll and **L. S. Ornstein,** Contribution to the research of liquid crystals. II. Influence of the temperature on the extinction: further experiments upon the influence of the magnetic field. Proc. Amsterdam 20, 210—217, 1917.

L. K. Oppitz, Optical constants of the binary alloys of silver with copper and platinum. Phys. Rev. 10, 156—165, 1917.

F. Stumpf, Doppelbrechung und optische Aktivität flüssig-kristallinischer Substanzen. Jahrbuch. d. Rad. u. El. 15, 1—64, 1918.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

B. C. Goss, Production of light at low temperatures by catalysis with metal and metallic oxide hydrosols. J. Biol. Chem. 31, 271—279, 1917.

E. N. Harvey, Bioluminescence. VIII. Mechanism of the production of light during the oxidation of pyrogallol. J. Biol. Chem. 31, 311—336, 1917.

H. Kauffmann, Über die Fluoreszenz der Cyanverbindungen. Chem. Ber. 50, 1614—1623, 1917.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. 2. Teil. Messungen der Ausleuchtung und Tilgung. Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1917, 7. Abh., 33 S.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

G. A. Anslow und **J. T. Howell,** The triplet series of radium. Proc. Nat. Acad. 3, 409—412, 1917.

M. Belke, Das Bogenspektrum des Wolframs nach J. A. Ztschr. f. wiss. Photogr. 17, 132—142, 1917.

J. B. Brinsmade and **E. C. Kemble,** The occurrence of harmonics in the infra-red absorption spectra of diatomic gases. Proc. Nat. Acad. 3, 420—425, 1917.

B. Davis and **F. S. Goucher,** Ionization and excitation of radiation by electron impact in mercury vapor and hydrogen. Phys. Rev. 10, 101 bis 115, 1917.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Gadoliniums. Wien. Ber. **125,** 1467 bis 1535, 1916.

A. Hagenbach u. **W. Frey,** Spektroskopisches über elektrodenlose Ringentladung durch elektrische Schwingungen. Phys. Ztschr. **18,** 544—547, 1917.

G. A. Hemsalech, Note on the production of coloured flames of high luminosity for demonstration and experimental purposes. Phil. Mag. **34,** 243—245, 1917.

G. A. Hemsalech, On the origin of the line spectrum emitted by iron vapor in the explosion region of the air-coal gas flame. Phil. Mag. **34,** 221—242, 1917.

H. Jesewski, Das Bogenspektrum des Tantals nach J. A. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 79—96, 1917.

St. Loria u. **J. Patkowski,** Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes in Gasen. III. Ammoniak. Krak. Anz. 1915, 494—508.

P. W. Merrill, Wave-lengths of the stronger lines in the helium spectrum. Chem. News **116,** 130—133, 1917.

T. R. Merton and **J. W. Nicholson,** Phenomena relating to the spectra of hydrogen and helium. Phil. Trans. **217,** 237—278, 1917.

J. E. Paulson, Zur Kenntnis des *Ni*-Spektrums. Phys. Ztschr. **19,** 13—15, 1918.

H. Piwnikiewicz, Experimentelles zur Lumineszenz und Ionisation des Quecksilberdampfes. Krak. Anz. 1914, 319—334.

V. Posejpal, Über die Abhängigkeit der Refraktion der Gase vom Druck unterhalb einer Atmosphäre. I. Ann. d. Phys. **53,** 629—646, 1917.

M. Puhlmann, Messungen im Molybdänspektrum nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 132—142, 1917.

O. W. Richardson and **C. B. Bazzoni,** The limiting frequency in the spectrum of helium, hydrogen and mercury in the extreme ultra-violet. Phil. Mag. **34,** 285—307, 1917.

A. Sommerfeld, Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modells und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2. Ann. d. Phys. **53,** 497—550, 1917.

T. Takamino and **Sh. Nitta,** The spark and the vacuum arc spectra of some metals in the extreme ultra-violet. Mem. Coll. Kyoto **2,** 117 bis 135, 1917.

L. Vegard, Antwort an Herrn J. Stark. Ann. d. Phys. **53,** 569—573, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Bergholm, Elektrische Doppelbrechung in binären Flüssigkeitsgemischen. Ann. d. Phys. **53,** 169—176, 1917.

W. J. H. Moll and **L. S. Ornstein,** Contribution to the research of liquid crystals. II. Influence of the temperature on the extinction; further experiments upon the influence of the magnetic field. Proc. Amsterdam **20,** 210—216, 1917.

H. Nyquist, The Stark effect in helium and neon. Phys. Rev. **10,** 226 bis 243, 1917.

T. Takamino and **U. Yoshida,** The effect of an electric field upon the spectrum lines of hydrogen. Mem. Coll. Kyoto **2**, 137—146, 1917.

18. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. St. Allen, Atomic frequency and atomic number. — Frequency formulae with empirical constants. Phil. Mag. **34**, 478—487, 1917.

H. St. Allen, Electronic frequency and atomic number. Phil. Mag. **34**, 488—496, 1917.

C. G. Barkla and **M. P. White,** Notes on the absorption and scattering of X-rays and the characteristic radiations of I series. Phil. Mag. **34**, 270—285, 1917.

R. Brunetti, Spettri ad alta frequenza con lamine di salgemma cilindriche Cim. **13**, 224—240, 337—372, 1917.

E. Friman, Untersuchungen über die Hochfrequenzspektra (L-Reihe) der Elemente. Lunds Arsskr. **12**, Nr. 9, 49 S. 1916.

A. Johnsen u. **O. Toeplitz,** Über die mathematische Auswertung der Debye-Scherrerschen Röntgenspektrogramme. Phys. Ztschr. **19**, 47—55, 1918.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (1. Teil.) Wien. Ber. **126**, 441—478, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (2. Teil.) Wien. Ber. **126**, 683—704, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die harte Sekundärstrahlung der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126**, 705—720, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der harten γ-Strahlen von Radium. Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 64—100, 1918.

M. Lang, Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen. Ann. d. Phys. **53**, 279—319, 1917.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Entstehung einer weitgehend homogenen Röntgenstrahlung. Leipz. Ber. **69**, 226—231, 1917.

J. E. Lilienfeld, Einige Messungen an Röntgenstrahlen. Fortschr. a. d. Geb d. Röntgenstr. **25**, 77—88, 1917.

N. Mortara, La caratteristica dinamica dei tubi per raggi X. Nota II. Cim. **13**, 265—270, 1917.

L. P. Otto, Die Metallprüfung mittels Röntgenstrahlen. Prometheus **28**, 613—615, 1917.

E. Regener, Über die Schärfe der Röntgenbilder und ihre Verbesserung. Münch. med. Wochenschr. 1917, 1518—1520.

C. Runge, Die Bestimmung eines Kristallsystems durch Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 509—515, 1917.

E. Rutherford, On the penetrating power of the X radiation from a Coolidge tube. Phil. Mag. **34**, 153—163, 1917.

P. Scherrer, Das Raumgitter des Aluminiums. Phys. Ztschr. **19**, 23—27, 1918.

H. Seemann, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallstrukturflächen. II. Ann. d. Phys. **53**, 461—491, 1917.

M. Siegbahn u. **W. Stenström**, Über die Röntgenspektren der isotopischen Elemente. Phys. Ztschr. **18**, 547—548, 1917.

M. Siegbahn et **W. Stenström**, Sur les spectres de rayons *X* des éléments isotopes. C. R. **165**, 428—429, 1917.

L. Vegard, Über die Erklärung der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 328—343, 1917.

L. Vegard, Der Atombau auf Grundlage der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 344—353, 1917.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. St. Allen, Atomic frequency and atomic number. — Frequency formulae with empirical constants. Phil. Mag. **34**, 478—487, 1917.

H. St. Allen, Electronic frequency and atomic number. Phil. Mag. 34, 488—496, 1917.

K. Fajans, Der Begriff des chemischen Elementes und die Erscheinung der Isotopie. (Nachtrag.) Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 101—102, 1918.

O. Hinsberg, Über Valenzzentren. III. Das periodische System. Journ. f. prakt. Chem. **96**, 166—173, 1917.

A. Johnsen, Die einfachsten Bahnen der Atome während der Schiebungen im Eisenglanz und Korund. Zentralbl. f. Min. 1917, 433—445.

H. Kauffmann, Über den Sättigungszustand von Chromophoren. Chem. Ber. **50**, 1623—1625, 1917.

J. J. van Laar, On the fundamental values of the quantities b and $\sqrt{a}$ for different elements, in connection with the periodic system. V. The elements of the carbon and titanium groups. Proc. Amsterdam **20**, 492—504, 1918.

J. J. van Laar, On the fundamental values of the quantities b and $\sqrt{a}$ for different elements, in connection with the periodic system. VI. The alkali metals. Proc. Amsterdam **20**, 505—519, 1918.

I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. Chem. News **116**, 42—43, 54—57, 66—68, 78 bis 81, 87—90, 101—104, 134—136, 142—145, 151—154, 169—172, 183 bis 185, 1917.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler**, Die Nomenklatur der Radioelemente. Phys. Ztschr. **19**, 30—32, 1918; Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 36—38, 1918.

R. A. Millikan, Radiation and atomic structure. Phys. Rev. **10**, 194—205, 1917.

F. Paneth, Elementtabelle und Atomtabelle. Ztschr. f. phys. Chemie **92**, 677—684, 1917.

S. U. Pickering, Problems bearing on residual affinity. Proc. Roy. Soc. London **93**, 533—549, 1917.

A. Smits, Die Rolle der Elektronen in der Chemie der Metalle. Chem. Weekblad **14**, 298—308, 1917.

A. Sommerfeld, Der innere Aufbau des chemischen Atoms und seine Er-

forschung durch Röntgenstrahlen. Ztschr. d. Ver. D. Ing. **61**, 840—844, 856—859, 1917.

A. Sommerfeld, Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modells und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2. Ann. d. Phys. **53**, 497—550, 1917.

L. Vegard, Der Atombau auf Grundlage der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 344—353, 1917.

L. Zehnder, Structure de l'atome de carbone. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 385—386, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

W. Duane and **G. L. Wendt,** A reactive modification of hydrogen produced by alpha-radiation. Phys. Rev. **10**, 116—128, 1917.

A. Fernau u. **W. Pauli,** Über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Kolloide. Kolloid-Ztschr. **20**, 1, 1917.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **126**, 741—756, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

S. Bodforß, Über die Einwirkung des Lichtes auf die Ketoxydoverbindungen. Chem. Ber. **51**, 214—219, 1918.

L. Bruner u. **J. Kozak,** Photokinetik der Bromaddition. I. Teil. Über den negativen Einfluß des Sauerstoffs auf den Verlauf der Bromaddition an Azetylendichlorid unter der Wirkung des Lichtes. Krak. Anz. 1914, 211—235.

A. Kailan, Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **186**, 741—756, 1917.

R. E. Liesegang, Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17**, 142—144, 1917.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. XLV. Die photophysikalische „Zerstäubung" der Silberhaloide als Folge der Halogenexplosion. Kolloid-Ztschr. **21**, 28—32, 1917.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. XLVI. Zur Lichtreifung des Jodsilbers und des Quecksilberjodids. XLVII. Über die Verringerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers durch Halogenabsorptionsmittel. Kolloid-Ztschr. **17**, 33—85, 1917.

J. Reden, Über den Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17**, 33—85. 1917.

J. Vránek, Über die photochemische Zersetzung des Kaliumkobaltioxala ts. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 336—351, 1917.

M. Wagner, Die Absorption des Lichtes im grünen Pflanzenblatt. Krak. Anz. 1914, 241—280.

F. Weigert, Über reale photochemische Vorgänge. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 357—368, 1916.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Die Nomenklatur der Radioelemente. Phys. Ztschr. **19**, 30—32, 1918; Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 36—38, 1918.

J. W. T. Walsh, The theory of decay in radioactive luminous compounds. Proc. Roy. Soc. London **93**, 550—565, 1917.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (1. Teil.) Wien. Ber. **126**, 441—477, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (2. Teil.) Wien. Ber. **126**, 683—704, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die harte Sekundärstrahlung der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126**, 705—720, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der harten γ-Strahlen von Radium Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 64—100, 1918.

St. Loria, Über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge. Krak. Anz. 1916, 549—556.

St. Meyer u. **F. Paneth,** Notiz über die Zerfallskonstante des Radiothors. Wien. Ber. **125**, 1253—1260, 1916.

S. Ratner, The distribution of the active deposit of radium in an electric field. Phil. Mag. **34**, 429—448, 1917.

J. P. Rothensteiner, Szintillationszählungen über die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen von *Ra F* in Luft. Wien. Ber. **125**, 1237—1252, 1916.

B. Walter, Über die Zerfallskonstante des Radiothors. Phys. Ztschr. **18**, 584—585, 1917.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

F. Henrich, Über radioaktive Mineralien in Bayern. Zweite Mitteilung. Journ. f. prakt. Chem. **96**, 73—85, 1917.

V. F. Heß u. **M. Kofler,** Ganzjährige Beobachtungen der durchdringenden Strahlung auf dem Obir (2044 m). Phys. Ztschr. **18**, 585—595, 1917.

R. W. Lawson, Absolute Zeitmessung in der Geologie auf Grund der radioaktiven Erscheinungen. Die Naturwiss. **5**, 709, 1917.

R. W. Lawson, Das Alter der Thoriummineralien. Wien. Ber. **126**, 721 bis 739, 1917.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 3.

Glühelektronen.

Von **M. v. Laue.**

(Mit 14 Figuren.)

Einleitung.

Zweck der folgenden Untersuchung ist die Klärung der Begriffe über Glühelektronen. In der Literatur findet sich vielfach die Vorstellung eines Elektronengases im sonst leeren Raum, welches in Hinsicht auf Zustandsgleichung und thermodynamische Funktionen wie ein anderes Gas behandelt wird, gerade als stießen die Elektronen sich nicht ab. Die Elektronenaussendung wird gelegentlich der Verdampfung thermodynamisch entsprechend betrachtet und mit der Clausius-Clapeyronschen Formel behandelt. Alles dies ist von vornherein gewissen Bedenken ausgesetzt und bewährt sich in der Tat bei genauerer Untersuchung nicht ganz.

Wir betrachten im folgenden Gleichgewichtszustände. Die Elektronen sind von einem oder mehreren auf gleicher Temperatur T befindlichen Körpern entsandt und haben alle die dieser Temperatur entsprechende mittlere kinetische Energie $\frac{3}{2}kT$. Elektroden von niederer Temperatur stören nur dann das Gleichgewicht nicht, wenn in ihrer Nähe die Raumdichte der Elektronen so gut wie null ist. An jeder Glühelektrode ist die Dichte der Elektronen durch die Temperatur und gewisse Materialkonstante vollständig bestimmt. Eine notwendige Bedingung für das Gleichgewicht ist, daß auf jeder Glühelektrode das Potential konstant ist; ein Heizen der Elektroden durch einen elektrischen Strom ist hiermit ausgeschlossen. Für kalte Elektroden, in deren Nähe keine Elektronen sind, brauchten wir diese Bedingung nicht zu stellen. Man verliert aber nichts, wenn man dies doch tut. Stehen Glühelektroden verschiedenen Materials mit derselben Elektronenwolke in Berührung, so muß zwischen ihnen eine den Grenzwerten der elektrischen Dichte an ihnen entsprechende Potentialdifferenz bestehen (nach (2), nämlich $\varphi_a - \varphi_b = \frac{kT}{\varepsilon} \log \frac{\varrho_b}{\varrho_a}$). Diese stellt sich von selbst ein, wenn sich die Glühelektroden entweder unmittelbar berühren oder

durch andere Leiter erster Klasse, die aber alle die gleiche Temperatur T haben müssen, miteinander verbunden sind. Nur so kann in einem System solcher Leiter Gleichgewicht bestehen. Wenn sie voneinander isoliert sind, stellt sich das Gleichgewicht dadurch her, daß sich auf dem einen solange Elektronen niederschlagen, bis die richtige Potentialdifferenz erreicht ist. Von der Anwesenheit nichtleitender Körper sehen wir ganz ab. Auch soll der für die Elektronen verfügbare Raum zunächst vollständig frei von allen Spuren von Materie, also ein ideales Vakuum sein. (Vgl. aber § 9.)

In diesem Raume besteht dann eine Potentialfunktion φ, die mit der elektrischen Ladung pro Volumeneinheit ϱ durch die Differentialgleichung

$$\Delta\varphi = -\varrho \tag{1}$$

verknüpft ist. Aus der Statistik entnehmen wir, daß die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit mit dem Potential φ in dem Zusammenhang konst. $e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}$ steht; ebenso gilt also für die elektrische Dichte

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}} \quad (\varrho_0 < 0). \tag{2}$$

Da im Lorentzschen Maßsystem die Elementarladung $\varepsilon = 4{,}76 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{4\pi}\ \mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{sec}^{-1}$, $k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{gr.\ cm}^2\ \mathrm{sec}^{-2}\ \mathrm{grad}^{-1}$ ist, beträgt

$$\frac{\varepsilon}{k} = -3{,}55 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{4\pi}\ \mathrm{gr}^{-\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{-\frac{1}{2}}\ \mathrm{sec} \cdot \mathrm{grad}. \tag{3}$$

Zum elektrostatischen Wert gelangt man, wenn man den Faktor $\sqrt{4\pi}$ unterdrückt. Aus (1) und (2) folgt die diese Gleichgewichte beherrschende Differentialgleichung:

$$\Delta\varphi = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} \quad \left(\alpha = \frac{\varepsilon}{kT} < 0, \ \varrho_0 < 0\right). \tag{4}$$

Der Plan ist, sie in Kapitel I für eine Reihe von Fällen zu integrieren und aus diesen mathematischen Ergebnissen in Kapitel II die physikalischen, insbesondere die thermodynamischen Folgerungen zu ziehen. Zuvor aber müssen wir ihren Gültigkeitsbereich genau abgrenzen.

Wenn wir das Potential φ zur Beschreibung des Zustandes benutzen und es nach (1) auf die Raumdichte ϱ zurückführen, so verzichten wir von vornherein auf eine (im Sinne der Molekulartheorie) mikroskopische Darstellung der Verhältnisse; wir beschränken uns auf makroskopische Betrachtung. Wie ϱ stellt auch φ einen Mittelwert dar, bei dessen Bildung alle die Zufälligkeiten der Raumverteilung der Elektronen fortgefallen sind. Es entspricht dies ganz der Art, wie man in einem dispergierenden Körper das elektrische Feld defi-

niert. **Man muß sich aber darüber im klaren sein, daß diese Mittelung nur bei hinreichend großer Dichte einen Sinn hat, daß ferner, auch wo sie sich durchführen läßt, die auf ein bestimmtes Elektron ausgeübte Kraft sich nicht immer aus ihr berechnen läßt. Nähert es sich nämlich einem anderen Elektron, so kann es leicht vorkommen, daß die Abstoßung zwischen ihnen von der gleichen Größenordnung wird, wie die aus dem Gradienten berechnete Kraft, oder gar erheblich größer. Darüber erfährt man aus unserer Untersuchung nichts. Daß aber die Raumdichte der Elektronen so groß werden kann, daß unsere Betrachtungsart physikalisch berechtigt ist, beweisen die Arbeiten von Child, Langmuir und Schottky**[1]**, und zwar um so schlagender, als es sich bei diesen Forschern um Strömungsvorgänge handelt, welche die Elektronen immer wieder aus dem Felde entfernen, während wir hier lediglich das Gleichgewicht untersuchen.**

Wichtiger noch dürfte die Feststellung sein, daß die in (2) allein berücksichtigte potentielle Energie $\varepsilon\varphi$ nicht die potentielle Energie Φ jener „Bildkraft" enthält, welche ein Elektron im Außenraum zur Elektrodenfläche zurück zieht. Genau genommen muß Gleichung (2) zu

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{\varepsilon\varphi + \Phi}{kT}}$$

ergänzt werden. Das machte nun zwar keinen Unterschied, wenn $\Delta\Phi = 0$ wäre; denn dann ergäbe sich für die Summe $\varphi + \frac{\Phi}{\varepsilon}$ doch wieder die Differentialgleichung (4). Wie aber schon das Beispiel der ebenen Elektrodenfläche zeigt, erfüllt Φ diese Bedingung nicht. Denn an ihr ist die Bildkraft für ein Elektron im senkrechten Abstand ν selbst gleich $\frac{\varepsilon^2}{16\pi\nu^2}$, die potentielle Energie also $-\frac{\varepsilon^2}{16\pi\nu} + \text{const.}$ Und bei schwach gekrümmten Flächen gelten diese Ausdrücke wenigstens noch in der Größenordnung. Als Bedingung dafür, daß unsere Vernachlässigung berechtigt ist, müssen wir also betrachten, daß die Bildkraft klein sein muß gegen die Kraft $\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}$, die in der gleichen Richtung von dem nach (4) zu berechnenden Felde ausgeübt wird; also

$$\frac{\varepsilon^2}{16\pi\nu^2} \ll \varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial\nu} \quad \text{oder} \quad \nu^2\frac{\partial\varphi}{\partial\nu} \gg \frac{16\pi}{|\varepsilon|}. \tag{4'}$$

[1] C. Child, Phys. Rev. 32, 492, 1911; I. Langmuir, Phys. Rev. 2, 450, 1913; Phys. Zeitschr. 15, 348, 1914; W. Schottky, Phys. Zeitschr. 15, 526, 1914.

Nun zeigen schon die einfachen Betrachtungen von § 2, daß $\left|\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|$ sich nahe der Elektrode wie $\frac{1}{\nu - \nu_0}$ verhält, wo ν_0 eine negative Konstante und absolut genommen um so kleiner ist, je höher die Temperatur ist. Die Bedingung (4') schließt also nur die nächste Umgebung der Elektrodenfläche aus. Mit der Temperatur aber wächst $\left|\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|$ nahe der Elektrode, noch dazu äußerst stark, ungefähr in der Art, mit der der Sättigungsstrom zunimmt. Bedingung (4') ist also bei um so kleinerem ν erfüllt, je höher die Temperatur ist. Da wir nun ohnehin bei unseren Betrachtungen der Elektrode nicht so nahe kommen dürfen, daß sich deren molekulare Rauhigkeit bemerkbar macht — denn für so kleine Abstände können wir weder die Bildkraft berechnen noch eine passende Grenzbedingung für die Integration der Differentialgleichung (4) aufstellen — so gibt es gewiß eine Temperaturgrenze, oberhalb deren die Vernachlässigung der Bildkraft uns gar nicht mehr einschränkt. Wo diese Grenze liegt, werden wir in § 7 für Wolfram zu schätzen versuchen. Unterhalb dieser Grenze bedürfen unsere Ergebnisse aber einer Ergänzung, welche unter anderem an die Ergebnisse von Debye[1]) anschließen muß. Die mathematische Vereinfachung, die wir durch Vernachlässigung der Bildkraft erzielen, ist immerhin so bedeutend, daß diese Vernachlässigung sich zur Erzielung einer ersten Näherung lohnt. Und unser Ziel, das einschlägige Gebiet begrifflich zu klären, dürfte sich im wesentlichen schon mit ihr erreichen lassen, da die Erweiterung der physikalischen Betrachtungen von Kapitel II unter Berücksichtigung der Bildkraft höchstens rechnerische Schwierigkeiten bieten dürfte.

Kapitel I: Die Differentialgleichung $\Delta\varphi = \varrho_0 e^{-\alpha\varphi}$.

§ 1. Allgemeine Eigenschaften.

Setzt man $\psi = -\alpha\varphi + \log(\alpha\varrho_0)$ so geht (4) über in

$$\Delta\psi = e^{\psi}. \tag{4a}$$

Jede Lösung von (4) hat also die Form

1) Für die wenig hohen Temperaturen (300—400° C), von denen Debye spricht, hat die Bildkraft eine Doppelschicht an der Grenze der Elektrode zur Folge. Für hohe Temperaturen geht diese Doppelschicht wenigstens in ihrer negativ geladenen Hälfte mehr und mehr in die Elektronenschichten über, von denen die folgende Untersuchung handelt. P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910; vgl. besonders S. 469 u. 470.

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}(\log[\alpha\varrho_0] - \psi), \quad \varrho = \frac{1}{\alpha}e^{\psi}, \tag{5}$$

wobei ψ nicht mehr von α und ϱ_0, sondern außer von den Koordinaten nur von Integrationskonstanten abhängt. Man kann dies an unseren Beispielen bestätigen, muß aber bedenken, daß es zur physikalischen Deutung zweckmäßig sein kann, gewisse Integrationskonstanten durch α und andere Konstanten auszudrücken. Trotz der einfacheren Form von (4a) bleiben wir bei der ursprünglichen Gestalt (4) der Differentialgleichung, um die physikalischen Folgerungen bequemer ziehen zu können. Wesentlich ist für den Übergang von (4) zu (4a), daß die Konstanten α und ϱ_0 beide dasselbe Vorzeichen haben; nach der üblichen Definition von positiver und negativer Elektrizität ist es das negative, doch wäre eine Veränderung der Definition, wie zu verlangen, ohne wesentlichen Einfluß. Hätten aber α und ϱ_0 verschiedene Vorzeichen, so käme man statt zu (4a) auf die Gleichung $\Delta\psi = -e^{\psi}$ ($\psi = -\alpha\varphi + \log(-\alpha\varrho_0)$), welche ganz andere Eigenschaften hat, obwohl die Methoden von §§ 2, 3 und 4 sich im wesentlichen auf sie übertragen lassen.

Die Differentialgleichung (4a) ist von den Mathematikern viel auf die Existenz ihrer Lösungen, ihr Verhalten an singulären Stellen und Ähnliches hin untersucht[1]. Physikalisch unmittelbar brauchbare Lösungen finden sich, soviel wir gesehen haben, nicht bei ihnen. Nur ein von Liouville abgeleiteter Satz wird in § 4 eine gewisse Rolle spielen. Wenn wir hier solche aufstellen, so haben wir darin Vorgänger nur für die ebenen Probleme von § 2 in O. W. Richardson und Schottky[2].

---

1) J. Liouville, Journal de mathématique (1) 18, 71, 1853. E. Picard, Mémoire sur la théorie des équations aux derivées partielles et la méthode des approximations successives. Journal de mathématique (4), 6, 145, 1890; De l'équation $\Delta u = e^u$ sur une surface de Riemann fermée. Ebenda (4), 9, 273, 1893; Sur l'équation $\Delta u = e^u$, ebenda (5), 9, 313, 1898. H. Poincaré, Les fonctions fuchsiennes et l'équation $\Delta u = e^u$. Journal de mathématique (5) 4, 137, 1898. Leon Lichtenstein, Integration der Differentialgleichung $\Delta u = e^u$ auf geschlossenen Flächen. Acta mathematica 40, 1, 1915; Über einige Existenzprobleme der Variationsrechnung. Journal für reine und angewandte Mathematik 145, 24, 1916. Ludwig Bieberbach, $\Delta u = e^u$ und die automorphen Funktionen. Math. Ann. 77, 173, 1916. P. Koebe, Begründung der Kontinuitätsmethode im Gebiete der konformen Abbildung und Uniformisierung. Göttinger Nachr. 1916, S. 266. Vgl. auch Enzykl. d. math. Wissensch. (A. Sommerfeld) II. A. 7c. Nr. 12.

2) O. W. Richardson, Phil. Transactions A. 201, 516, 1903; W. Schottky, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 12, 147, 1915 (bes. S. 199).

Doch ist bei beiden die Diskussion nicht ganz vollständig. Wir erlauben uns jedenfalls, hier ganz von vorn anzufangen, um so mehr, als wir gerade die ebenen Probleme und ihre Lösungen zum Aufbau der anderen brauchen.

Eine allgemeine Eigenschaft von (4) fällt sofort auf: $\Delta\varphi$ ist immer positiv. Nach dem Gaußschen Satz

$$-\int \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma = \int \Delta\varphi \, d\tau$$

(n ist die innere Normale der Oberfläche des räumlichen Integrationsbereiches) folgt daraus, daß φ nirgends einen Maximalwert annehmen kann. Gäbe es nämlich einen solchen in irgendeinem Punkt, so könnten wir auf eine diesen Punkt hinreichend eng umschließende Fläche nirgends negative Werte von $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ finden. Im Widerspruch zu (4) wäre dann also $\int \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma$ positiv. Daß Minimal- und Sattelwerte für φ möglich sind, werden die Beispiele zeigen.

Nimmt φ immer höhere negative Werte an, so geht die Differentialgleichung (4) mehr und mehr in die Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ über. Auch ihre Lösungen nähern sich damit immer mehr bekannten Potentialfunktionen. Doch müssen wir darauf hinweisen, daß gemäß den Bemerkungen der Einleitung die Gleichung (4) den Übergang in diese Gebiete verschwindender Dichte nur unvollkommen darstellt.

Eine Folge davon ist, daß man eine Elektronenwolke nicht allein durch elektrische Kräfte zusammenhalten kann. Soll nämlich ϱ in einem begrenzten Gebiet erhebliche Werte besitzen, dagegen nach allen Seiten bis auf verschwindende Beträge sinken, so muß φ nach (2) in dem erstgenannten Bereich ein oder mehrere Maxima haben, was unmöglich ist. Dieselbe Wolke muß sich mindestens an einen Körper anlehnen, an welchem sie eine große Dichte hat; der Körper muß daher, da wir hier von Nichtleitern absehen, eine Glühelektrode sein.

Aus (4) und (5) folgt ferner:

$$\varrho = \frac{kT}{\varepsilon} e^{\psi}. \tag{5a}$$

Wir bestimmen nun die Funktion ψ so, daß sie bei der Annäherung an eine geschlossene Berandung von innen unendlich wird wie $-2 \log \nu$, wenn ν den Abstand des Aufpunktes von der Berandung bedeutet. Daß dies möglich ist und zusammen mit der Gleichung (4a) zur Bestimmung von ψ für das Innere genügt, werden wir wenigstens für zwei Dimensionen in § 4 beweisen; wir halten es aber, besonders

im Hinblick auf die Ergebnisse des § 3, auch für drei Dimensionen für richtig. Jedenfalls kommt dann in ψ die Konstante α, d. h. die Temperatur, nicht mehr vor. Nach (5) denken wir uns aus ψ eine Lösung φ der Differentialgleichung (4) hergeleitet. Wir werden letztere so deuten können, daß dicht an der inneren Seite der genannten Berandung eine Glühelektrode liegt, und zwar in um so kleinerem Abstande, je höher die Dichte $|\varrho_1|$ an ihr, also bei vorgeschriebenem Material der Elektrode die Temperatur ist. (Es ist aber durchaus nicht notwendig, daß die ganze geschlossene Glühelektrode aus einem und demselben Material ist.) Erhöhen wir die Temperatur und damit die Grenzdichte weiter, so müssen wir, damit die geschilderte Funktion φ dem Zustande angepaßt bleibt, gleichzeitig die Elektrode noch näher an die Berandung heranrücken lassen, an welcher ψ unendlich wird. Ließen wir sie nämlich an ihrem Orte, so wüchse nach (5a) die Grenzdichte nur proportional zu T, während sie nach alter Erfahrung viel schneller, ungefähr in der Art wie der Sättigungsstrom (vgl. § 7 und § 8), zunimmt. Aber diese Verrückung wird um so kleiner sein, je näher sie schon daran lag, je höher also die Temperatur schon war. Wie nun auch die Berandung gestaltet ist, schließlich wird diese Verrückung so geringfügig, daß sie für Punkte in einigem Abstande von der Berandung keine physikalisch bemerkbare Folgen hat. In diesem Falle dürfen wir für alle derartigen Punkte so rechnen, als fiele die Elektrode ganz mit der Berandung zusammen; ψ bestimmt sich dann vollständig aus der Gestalt des Hohlraumes, den die Elektrode bildet, und wir können den Satz I aussprechen: Für jeden Hohlraum, der allseitig von glühenden Elektroden der gleichen Temperatur eingeschlossen ist, gibt es eine Temperatur, von der an die Elektronendichte in allen nicht an die der Elektrode anstoßenden Raumteilen unabhängig von dem Material der Wände und proportional zur absoluten Temperatur ist. Von der Form und der Größe des Hohlraums bleibt sie aber abhängig.

Wir denken uns nun zwei verschiedene Lösungen ψ und ψ' von (5). Die Berandung, an welcher ψ in der angegebenen Weise unendlich wird, soll zu der entsprechenden Berandung für ψ' ähnlich sein und durch eine lineare Dehnung um den Faktor λ aus ihr hervorgehen. Wir behaupten: Dann ist

$$\psi'(x, y, z) = \psi(\lambda x, \lambda y, \lambda z) + 2 \log \lambda.$$

Zum Beweise genügen zwei Bemerkungen: Erstens stehen nach dieser Gleichung beide Berandungen wirklich in der geforderten Ähnlichkeitsbeziehung; zweitens ist

$$(\Delta\psi')_{x,y,z} = \lambda^2(\Delta\psi)_{\lambda x, \lambda y, \lambda z} = \lambda^2 (e^{\psi})_{\lambda x, \lambda y, \lambda z}$$
$$= (e^{\psi + 2\log\lambda})_{\lambda x, \lambda y, \lambda z} = (e^{\psi'})_{x,y,z}.$$

Durch die Differentialgleichung und die Berandung ist aber jede der Funktionen ψ, ψ' eindeutig bestimmt. Im Hinblick auf (5a) folgt weiter:

$$\varrho'(x, y, z) = \lambda^2\varrho(\lambda x, \lambda y\ \lambda z),$$

d. h.: Ist die Temperatur so hoch, daß in jedem nicht an die Elektroden stoßenden Raumteil die Dichte zur absoluten Temperatur proportional ist, so verhalten sich die Dichten an entsprechenden, den Wänden nicht zu nahe liegenden Punkten in zwei geometrisch ähnlichen Hohlräumen umgekehrt wie die Quadrate der linearen Abmessungen (Satz II). Für beide Sätze werden wir im folgenden Beispiele finden.

Die Differentialgleichung (4) läßt sich auch aus dem Variationsproblem herleiten, $\frac{1}{2}\int \operatorname{grad}^2\varphi\, d\tau$ zu einem Minimum zu machen, während

$$\frac{3\varrho_0}{2\alpha}\int e^{-\alpha\varphi} d\tau = \frac{3}{2} kT \int \frac{\varrho}{\varepsilon} d\tau$$

vorgegeben ist. Ersteres Integral bedeutet aber die elektrische Energie, letzteres die kinetische Energie aller Elektronen der Wolke, da $\frac{\varrho}{\varepsilon}$ deren Zahl pro Volumeneinheit und $\frac{3}{2}kT$ die mittlere kinetische Energie eines Elektrons ist. Dazu kommt noch die Nebenbedingung, daß am Rande des Bereiches φ bis auf eine additive Konstante vorgeschrieben sein muß. Letztere Bedingung ist aber für die Glühelektroden, sowie ihre Temperatur und ihr Material bekannt ist, in Wirklichkeit erfüllt: und die etwa vorhandenen kalten Elektroden müssen nach (2) ein gegebenes, niedriges Potential haben, damit an ihnen die Dichte praktisch Null ist und sie somit das thermische Gleichgewicht nicht stören. Der Gleichgewichtszustand der Elektronenwolke ist also durch ein Minimum des Verhältnisses der elektrischen zur kinetischen Energie gekennzeichnet (Satz III).

§ 2. Ebene Probleme.

Multipliziert man die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} \tag{6}$$

beiderseits mit $\frac{d\varphi}{dx}$, so kann man sie einmal integrieren und findet:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{2\varrho_0}{\alpha} e^{-\alpha\varphi} + A. \tag{7}$$

Des weiteren sind drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Integrationskonstante A positiv, negativ oder Null ist.

a) $A > 0$. Wir setzen $A = K^2$. Die Substitution $-\alpha\varphi = \log v$ macht aus

$$-\int \frac{d(\alpha\varphi)}{\sqrt{e^{-\alpha\varphi} + C}}, \text{ wo } C = \frac{\alpha K^2}{2\varrho_0} \text{ ist,}$$

das Integral

$$\int \frac{dv}{v\sqrt{v + C}} = \frac{1}{\sqrt{C}} \log \frac{\sqrt{v + C} - \sqrt{C}}{\sqrt{v + C} + \sqrt{C}}.$$

Infolgedessen folgt aus (7)

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left[\mathfrak{Sin}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)\right] - \log\frac{\alpha K^2}{2\varrho_0}\right\}, \\ \frac{d\varphi}{dx} &= K\,\mathfrak{Cotg}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right) \\ \varrho &= \frac{\alpha K^2}{2\,\mathfrak{Sin}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)} \quad \text{(vgl. Fig. 1).} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wie zu erwarten, ist dieser Wert von φ unabhängig von dem Vorzeichen, das wir der Konstanten K geben; wir setzen diese als positiv voraus. Desgleichen ist es kein Unterschied, ob wir x größer oder kleiner als x_0 annehmen; es soll daher größer sein. Für $x = x_0$ ist $\varphi = +\infty$, $\varrho = \infty$, $\frac{d\varphi}{dx} = -\infty$; für sehr große Werte von x geht φ über in $-K(x - x_0) - \frac{1}{\alpha}\log\left(\frac{2\alpha K^2}{\varrho_0}\right)$, $\frac{d\varphi}{dx}$ wird konstant gleich $-K$ und die Dichte klingt gemäß der Gleichung

$$\varrho = 2\alpha K^2 e^{-\alpha K(x - x_0)}$$

exponentiell ab. Die Lösung stellt den Zustand an einer Glühelektrode dar, wenn die Elektronen durch ein entgegengeschaltetes Feld gegen diese gedrückt werden. Die Glühelektrode muß nahe bei dem Wert x_0 liegen, bei gegebenen α und K um so näher, je höher die an ihr herrschende Dichte ϱ ist. Das elektrische Feld für große Werte von x weist auf die Notwendigkeit hin, daß dort eine kalte Elektrode steht, die auf einem verhältnismäßig niedrigen Potential ist. Statt dessen können wir auch bei einem kleineren x, bei welchem ϱ noch einen merklichen Betrag hat, eine zweite Glühelektrode von passendem Potential, d. h. geeignetem Material annehmen. Darauf kommen wir weiter unten zurück.

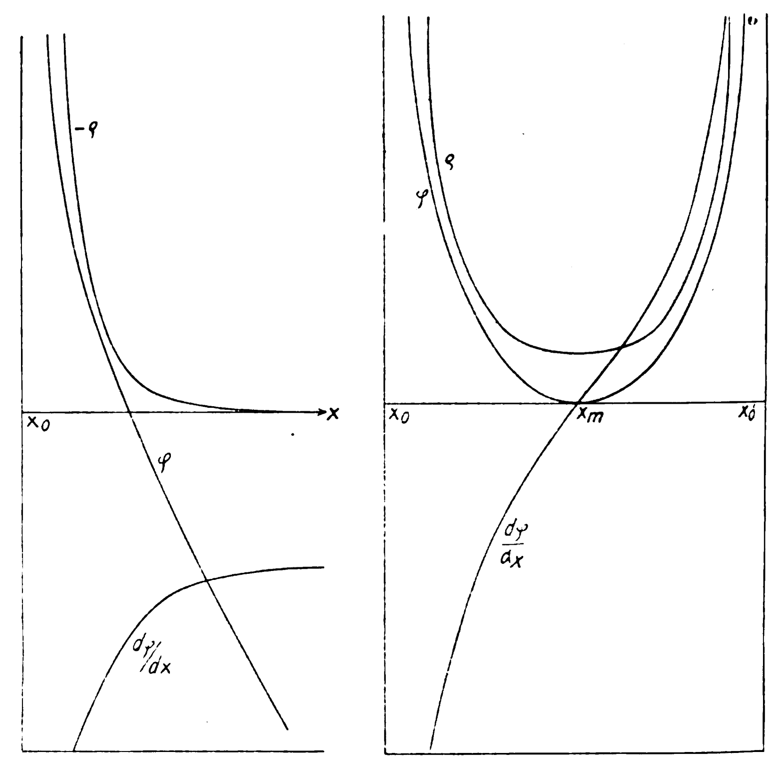


Fig. 1. Fig. 2.

b) $A < 0$, der Fall, den Schottky a. a. O. angibt. Wir setzen $A = -K^2$ und nehmen K selbst als positiv an, da es auf sein Vorzeichen nicht ankommen kann. Dieselbe Substitution wie bei Fall a) führt hier auf das Integral

$$\int \frac{dv}{v\sqrt{v - C}} = \frac{2}{\sqrt{C}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{v - C}{C}}$$

und es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left[\sin^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)\right] - \log\frac{\alpha K^2}{2\varrho_0}\right\}, \\ \varrho &= \frac{\alpha K^2}{2\sin^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = K \operatorname{cotg}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right). \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Diese Lösung ist in x periodisch; wir erörtern sie für $x_0 < x < x_0' = x_0 - \frac{2\pi}{\alpha K}$. Die Ebene $x = x_m = x_0 - \frac{\pi}{\alpha K}$ ist Symmetrieebene, sie

enthält die Minimalwerte $-\frac{1}{\alpha}\log\frac{\alpha K^2}{2\varrho_0}$ und $\frac{\alpha K^2}{2}$ von φ und $|\varrho|$. Für die beiden Grenzen x_0 und x_0' sind φ und $|\varrho|$ positiv unendlich. Die Gleichungen (9) stellen die Verteilung der Elektronen in einem Spalt zwischen zwei Glühelektroden dar, die, wenn sie aus gleichem Material sind, in gleichen Abständen von x_0 und x_0' anzunehmen sind; bei gegebenem K und α wiederum um so näher an x_0 und x_0', je größer die Dichte an ihrer Oberfläche ist. Sind sie aus verschiedenem Material, so mag die mit der größeren Grenzdichte in der Nähe von x_0 liegen, für die andere gibt es dann offenbar zwei Stellungen, eine oberhalb, die andere unterhalb des Wertes x_m; auch darüber ist weiter unten noch einmal zu reden.

Nach (9) kann man, falls die Temperatur T hoch und der Abstand D der Elektroden groß ist, infolgedessen beide nahe bei x_0 und x_0' liegen, mit einer für einigen Abstand von ihnen ausreichenden Näherung

$$\tfrac{1}{2}\alpha K = \frac{\pi}{D}, \qquad K = \frac{2\pi}{\alpha D}$$

setzen; man rechnet dann so, als lägen sie genau bei x_0 und x_0'. Dann wird ϱ umgekehrt proportional zu D^2 und zu α, also nach (4) proportional zu T. Das ist das erste Beispiel für die Sätze von § 1, daß in einem von glühenden Wänden eingeschlossenen Hohlraum die Dichte in einigem Abstand von der Wand proportional der Temperatur und umgekehrt proportional dem Quadrate der linearen Abmessungen ist.

c) $A = 0$. Die Integration von (7) liefert hier ganz einfach:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left(\log|\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0(x-x_0)^2|\right), \quad \varrho = \frac{2}{\alpha(x-x_0)^2}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = \frac{2}{\alpha(x-x_0)} \tag{10}$$

(Fig. 3). Diese schon von Richardson aufgestellte Lösung liefert wiederum das Unendlichwerden von φ und ϱ bei $x = x_0$. Bei einem etwas größeren x muß daher die Glühelektrode liegen. Für $x = \infty$ wird φ negativ unendlich, wie in Fall a), aber in weit geringerem Maße; deswegen klingt auch ϱ dort weit weniger stark ab. Sie unterscheidet sich von Fall a) dadurch, daß $\frac{d\varphi}{dx}$ im Unendlichen verschwindet.

Wir haben somit drei Möglichkeiten kennen gelernt, den Zustand zwischen zwei Glühelektroden darzustellen. Das Randwertproblem, bei gegebenem Abstand D der Elektroden und vorgegebenen Dichten ϱ_1 und ϱ_2 an ihnen ($|\varrho_1| > |\varrho_2|$) den Zustand zu bestimmen, ist trotzdem

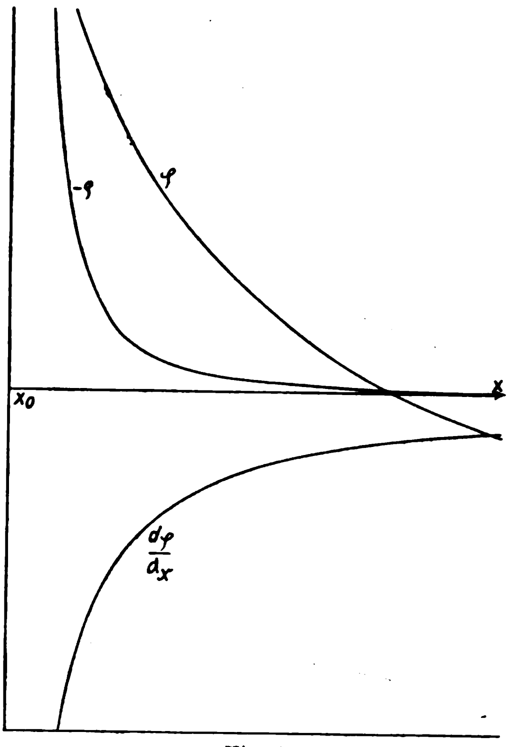


Fig. 3.

eindeutig. Zum Beweise berechnen wir für die drei Fälle $\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_2}}$ als Funktion von ϱ_1 und D

$$\text{Fall c:}\quad \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_{2c}}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} + D$$

$$\text{Fall a:}\quad \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_{2a}}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} + \frac{4}{\alpha K}\,\mathfrak{Sin}\,(\tfrac{1}{4}\alpha K D) \times \mathfrak{Cos}\,(\tfrac{1}{2}\alpha K(x_1 + x_2 - 2x_0)) \qquad (11)$$

$$\text{Fall b:}\quad \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_{2b}}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} + \frac{4}{\alpha K}\sin(\tfrac{1}{4}\alpha K D) \times \cos(\tfrac{1}{4}\alpha K(x_1 + x_2 - 2x_0)). \qquad (12)$$

Nun ist

$$\frac{4}{\alpha K}\,\mathfrak{Sin}\,(\tfrac{1}{4}\alpha K D)\,\mathfrak{Cos}\,(\tfrac{1}{4}\alpha K(x_1 + x_2 - 2x_0)) \geqq D$$

$$\frac{4}{\alpha K}\sin(\tfrac{1}{4}\alpha K D)\cos(\tfrac{1}{4}\alpha K(x_1 + x_2 - 2x_0)) \leqq D;$$

die Gleichheitszeichen gelten im Grenzfall $K = 0$. In diesem ist also $\varrho_{2a} = \varrho_{2b} = \varrho_{2c}$, sonst aber ist $|\varrho_{2a}| < |\varrho_{2c}|$, $|\varrho_{2b}| > |\varrho_{2c}|$. Lassen wir im Fall b) K von Null an wachsen, und zwar bei konstantem x_1, x_2 und ϱ_1, so muß nach Gleichung (9) für ϱ x_0 stets kleiner werden. Infolgedessen nimmt die rechte Seite von (12) mit wachsendem K dauernd ab, bis der Cosinus verschwindet. Dabei durchläuft $|\varrho_{2b}|$ alle Werte von $|\varrho_{2c}|$ bis $|\varrho_1|$ einmal und nur einmal; um größere Werte von $|\varrho_2|$ brauchen wir uns nach Voraussetzung nicht zu kümmern. Damit ist also die Eindeutigkeit bewiesen, falls $|\varrho_2| \geq |\varrho_{2c}|$. Ist aber $|\varrho_2| < |\varrho_{2c}|$, tritt also Fall a) ein, so muß man sich aus Gleichung (8) für $\frac{d\varphi}{dx}$ klar machen, daß $\frac{d\varphi}{dx}$ bei konstantem $x - x_0$ bei wachsendem K stets zunimmt; zwei verschiedenen Werten von K und x_0 zugehörende Kurven für φ können daher nur einen Schnittpunkt haben; dasselbe gilt für die Kurven für ϱ. So ist auch bei Fall a) die Eindeutigkeit gewährleistet. Damit ist aber bewiesen, daß es für alle Werte von $|\varrho_2|$ zwischen 0 und $|\varrho_1|$ eine Lösung gibt. Doch brauchen sich nicht umgekehrt alle diese Lösungen physikalisch verwirklichen zu lassen[1]).

Die Lösungen (8) und (9) lassen sich auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\varphi = \frac{1}{\alpha}\Big\{ & \log\left(\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0 (x - x_0)^2\right) + \tfrac{1}{3}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K (x - x_0)\right)^2 \\ & - \tfrac{1}{90}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K (x - x_0)\right)^4 + \dots \Big\},\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

1) Ganz ähnlich verläuft der Beweis eines Satzes, den W. Schottky (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **12**, 199, 1915) ausgesprochen hat, und den wir mit Einführung des Lorentzschen Maßsystems und Verbesserung eines Druckfehlers so wenden können: Ist d der Abstand eines zwischen zwei ebenen, parallelen Elektroden gelegenen Punktes von der nächsten Glühelektrode, so ist die Dichte in ihm $|\varrho| < \frac{\pi^2}{2|\alpha| d^2}$. Man zeichne zum Beweise nach (8), (9) und (10) alle die Kurven für $|\varrho|$, für welche $x_0 = 0$ ist. Diejenige dieser Kurven vom Typus (9), welche bei $x = d'$ ihr Minimum hat, hat dort die Ordinate $|\varrho| = \frac{\pi^2}{2\,\alpha\, d'^2}$. Es läßt sich nun zeigen, daß alle Kurven nach (8) und (10), desgleichen alle die Kurven nach (9), deren Minima bei einem Werte $x > d'$ liegen, vollständig unterhalb dieser liegen; darin liegt der genannte Satz, da notwendigerweise der Abstand d von der Glühelektrode kleiner ist als d'.

$$\varrho = \frac{2}{\alpha(x-x_0)^2}\left\{1 + \frac{1}{3}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0)\right)^2 + \frac{2}{45}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0)\right)^4 + \ldots\right\}; \tag{14}$$

das obere Vorzeichen gilt für Fall a), das untere für b). Ist an der Glühelektrode bei x_1 ein Wert von $|\varrho_1|$ vorgeschrieben, der gegen $\frac{|\alpha| K^2}{2}$ groß ist, so muß nach (8) und (9) $\frac{1}{2}|\alpha| K\,(x - x_0)$ eine kleine Zahl sein. In der Nähe der Elektrode fallen also die drei Lösungen (8), (9), (10) zusammen. K mißt aber den Spielraum, den die von außen kommenden Einwirkungen der Elektronenwolke an der Elektrode lassen. Ein großes K im Fall a) bedeutet ein starkes, sie gegen die Elektrode drückendes Feld, im Fall b) große Nähe der zweiten Glühelektrode. Sind diese äußeren Einwirkungen verhältnismäßig klein — und je höher die Temperatur ist, um so besser ist diese Bedingung wegen des schnellen Anwachsens von $|\varrho_1|$ mit steigender Temperatur erfüllt —, so ist also der Zustand unmittelbar an der Elektrode von diesen Einwirkungen unabhängig. x_0 bestimmt sich dann aus der Gleichung

$$x_1 - x_0 = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} \tag{15}$$

und für die Nähe der Elektrode gilt

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\log\left(\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0\left(x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}\right)^2\right),$$

$$\varrho = \frac{2}{\alpha\left(x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}\right)^2}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = \frac{2}{\alpha\left(x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}\right)}. \tag{16}$$

Erst bei erheblichen Einwirkungen von außen wird diese Näherung ungültig.

Aus (16) ziehen wir sogleich den für das Folgende wichtigen Schluß:

$$\left|\frac{d\varphi}{dx}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{\alpha}}. \tag{16a}$$

§ 3. Lösungen in drei Dimensionen.

a) Angenäherte Lösungen für Kugelsymmetrie. Ist φ nur vom Abstand r von einem festen Punkt abhängig, so nimmt die Gleichung (4) die Gestalt an:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi}. \tag{17}$$

Setzt man $r^{-1} = s$, ferner unter Einführung einer willkürlichen Konstanten a von der Dimension einer Länge

$$\varphi = \psi - \frac{4}{a} \log (a s), \tag{18}$$

so geht (17) über in

$$\frac{d^2 \psi}{d s^2} + \frac{4}{a s^2} = - \varrho_0 a^4 e^{-a \psi}. \tag{19}$$

Solange als

$$\frac{4}{a |s^2} \ll |\varrho_0| a^4 e^{-a \psi} = \frac{1}{s^4} |\varrho_0 \; e^{-a \varphi} = \frac{|\varrho}{s^4},$$

oder, was dasselbe sagt,

$$a \varrho r^2 \gg 4, \tag{20}$$

kann man annähernd setzen:

$$\frac{d^2 \psi}{d s^2} = - \varrho_0 a^4 e^{-a \psi}.$$

Dies ermöglicht uns, die Lösungen von § 2 zu übertragen. Doch zeigt die Durchführung, daß man bei der Übertragung der Fälle a) und c) die Bedingung (20) nicht im ganzen Bereich der betreffenden Formeln erfüllen kann. In der Nähe einer Glühelektrode sind sie freilich wegen der dort herrschenden großen Elektronendichte gut zu brauchen (deswegen lassen sie sich auch sehr wohl brauchen, wenn zwei Glühelektroden mit sehr verschiedenen Grenzdichten ϱ_1 nahe beieinander liegen); dort aber werden, wie wir gesehen haben wenigstens bei hohen Temperaturen, alle drei Fälle miteinander identisch. Aus diesem Grunde übertragen wir hier nur Fall b) [Gleichung (9)] und finden:

$$\left.\begin{aligned}
\varphi &= \frac{1}{a} \left\{ \log \frac{2 \varrho_0 r^4}{a K^2} + \log \left[\sin^2 \left(\tfrac{1}{2} a K \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \right) \right] \right\}, \\
\varrho &= - \frac{a K^2}{2 r^4 \sin^2 \left(\tfrac{1}{2} a K \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \right)}, \\
\frac{d \varphi}{d r} &= \frac{4}{a r} - \frac{K}{r^2} \cdot \operatorname{cotg} \left(\tfrac{1}{2} a K \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \right).
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die Konstante a mußte herausfallen, weil auch in (19) die rechte Seite nur scheinbar von ihr abhängt.

Wir erörtern die Formeln für den Bereich $r_0 \leqq r < r_0'$, wobei

$$\frac{1}{r_0'} = \frac{1}{r_0} + \frac{2 \pi}{a K}$$

ist. Seinen Grenzen nähern sich φ und ϱ nach den Näherungen

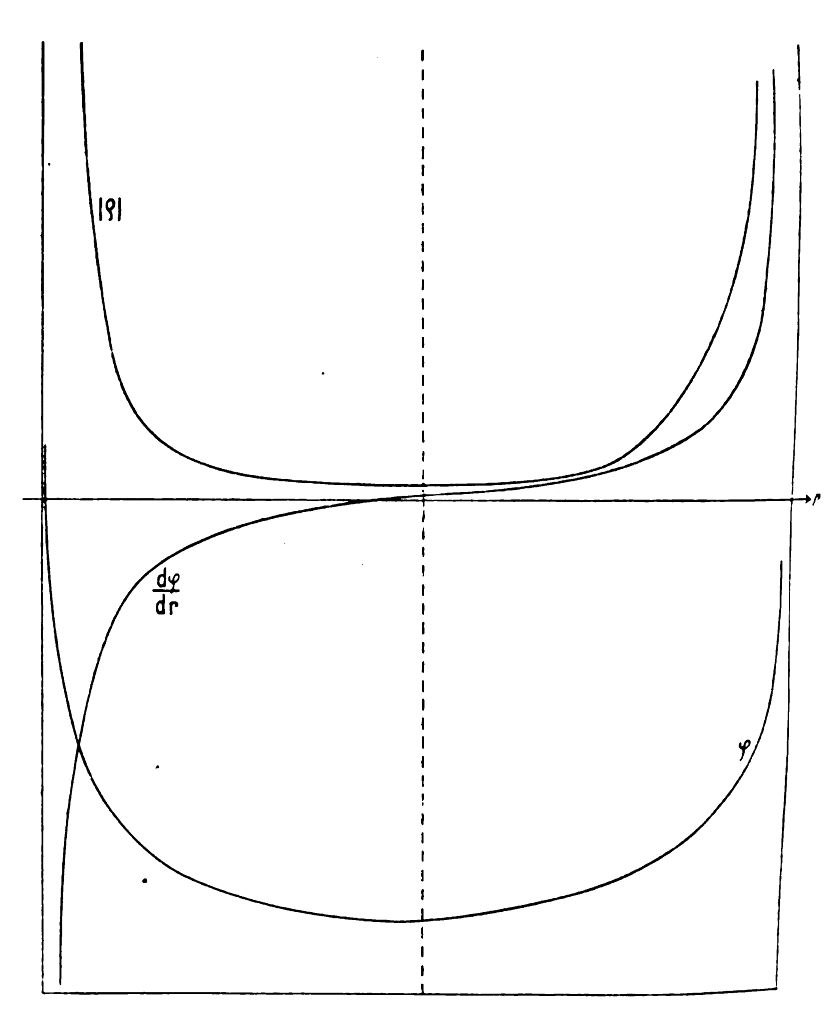


Fig. 4.

$$\varphi = \frac{1}{\alpha} \log \left[\tfrac{1}{2} \alpha \varrho_0 r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2 \right], \quad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{\alpha} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r - r_0} \right).$$

$$\varrho = \frac{2}{\alpha r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2}$$

$$\varphi = \frac{1}{\alpha} \log \left[\tfrac{1}{2} \alpha \varrho_0 r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0'}\right)^2 \right], \quad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{\alpha} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0' - r} \right).$$

$$\varrho = \frac{2}{\alpha r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2};$$

dazwischen liegt ein Minimum für φ und ϱ bei einem Werte von r', der näher an r_0 als an r_0' liegt (Fig. 4). Bei einem Werte r_1, der nur wenig größer ist als r_0, können wir eine Glühelektrode von hoher Temperatur annehmen. Aus der ihr eigentümlichen Grenzdichte ϱ_1 berechnet sich dann

$$r_0 = r_1 : \left(1 + \frac{1}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha \varrho_1}}\right) \text{ und } \left|\frac{d\varphi}{dr}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{\alpha} - \frac{4}{\alpha r_1}}. \quad (22)$$

Dieselbe Rechnung für eine bei r_2 nahe von r_0' gelegene Glühelektrode ergibt:

$$\left|\frac{d\varphi}{dr}\right|_2 = \sqrt{\frac{2\varrho_2}{\alpha} + \frac{4}{\alpha r_2}}. \quad (23)$$

Der Vorzeichenunterschied rührt daher, daß (22) für eine konvexe, (23) für eine konkave Begrenzung der Elektronenwolke gilt. Auch dies Beispiel beweist wiederum den in § 1 ausgesprochenen allgemeinen Satz, daß bei hohen Temperaturen, wenn sich das Produkt αK annähernd allein aus den Radien der Begrenzungen berechnen läßt, die Dichte zur absoluten Temperatur proportional und bei geometrisch ähnlichen Räumen in entsprechenden Punkten zum Quadrate der linearen Abmessungen umgekehrt proportional ist.

Als Kennzeichen für die Gültigkeit dieser Lösung im ganzen Bereich müssen wir nach (20) betrachten, daß der Minimalwert von $\alpha \varrho r^2$, nämlich

$$\frac{\alpha^2 K^2}{2 r^2_{\min}} + 8 \gg 4$$

ist. Man wird es meist ersetzen können durch die nur wenig schärfere Bedingung

$$\frac{\alpha^2 K^2}{2}\left(\frac{1}{r_0} + \frac{\pi}{\alpha K}\right)^2 \gg 4,$$

da $\frac{1}{r_{\min}} > \frac{1}{r_0} + \frac{\pi}{\alpha K}$ ist.

b) Annäherung für die Umgebung einer beliebigen, schwach gekrümmten Glühelektrode von hoher Temperatur. Da die vorgeschriebene Gestalt der Elektrode uns sofort eine Niveaufläche gibt, formen wir zunächst ohne Rücksicht auf unsere Differentialgleichung (4) den Ausdruck $\Delta\varphi$ so um, daß er nur von dem längs der Normalen gemessenen Abstand ν von dieser Fläche abhängt. Wir gehen aus vom **Gaußschen** Satz

$$-\int \frac{d\varphi}{dn}\, d\sigma = \int \Delta\varphi\, d\tau$$

und wenden ihn an auf einen Bereich zwischen zwei sehr benachbarten Niveauflächen, der seitlich durch eine Schar der gemeinsamen Normalen beider Flächen begrenzt ist (Fig. 5). Wir finden:

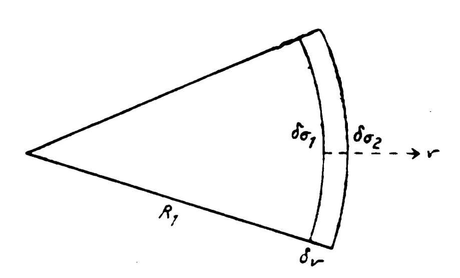


Fig. 5.

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\,\delta\sigma\right)_1 - \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\,\delta\sigma\right)_2 = \Delta\varphi\,\delta\sigma\,\delta\nu$$

oder nach Division durch $\delta\sigma\,\delta\nu$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\nu^2} + \frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\cdot\frac{\partial\,(\log\delta\sigma)}{\partial\nu} = \Delta\varphi.$$

Die positive Richtung von ν sei die der fallenden Werte von φ. Die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 einer Niveaufläche rechnen wir dann positiv, wenn ihr Krümmungsmittelpunkt auf der Seite der wachsenden φ-Werte liegt. In der Fig. 5 ist also R_1 ein positiver Krümmungsradius. Nun ziehen wir nach Gauß durch irgendeinen festen Raumpunkt zu allen Normalen von $\delta\sigma$ die Parallelen; diese erfüllen einen Raumwinkel $\delta\Omega$, und es ist $\delta\sigma = |R_1 R_2|\,\delta\Omega$. Bei unserer Differentiation nach ν ist $\delta\Omega$ konstant; also ist

$$\frac{\partial\log\delta\sigma}{\partial\nu} = \frac{1}{|R_1|}\,\frac{\partial\,|R_1|}{\partial\nu} + \frac{1}{|R_2|}\,\frac{\partial\,|R_2|}{\partial\nu}.$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial\,|R_1|}{\partial\nu} = \pm 1 \qquad \frac{\partial\,|R_2|}{\partial\nu} = \pm 1\,.$$

und zwar gilt das Zeichen +, wenn R_1, bzw. R_2 positiv ist. Also folgt:

$$\Delta\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial\nu^2} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\,. \qquad (24)$$

[Bestätigung: Legt man die z-Achse eines rechtwinkligen Achsenkreuzes parallel zu ν, die x- und die y-Achse parallel zu den Haupt-

krümmungsrichtungen von $\delta\sigma$, so ist $\frac{1}{R_1} = -\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$, $\frac{1}{R_2} = -\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$.
Aus den allgemein gültigen Formeln

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial x}}{\frac{\partial \varphi}{\partial z}} \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial y}}{\frac{\partial \varphi}{\partial z}}$$

folgt aber für diese besondere Lage des Koordinatensystems:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right) : \frac{\partial \varphi}{\partial z} \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}\right) : \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

Damit wird Formel (24) zur Identität.]

Nach (24) geht die Differentialgleichung (4) über in

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu^2} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi}.$$

Diese ist bis auf Glieder mit $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2$ erfüllt, wenn wir setzen:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = \sqrt{\frac{2\varrho_0}{\alpha}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}\varphi} - \frac{2}{\alpha}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right); \tag{25}$$

denn die Differentiation nach ν liefert dann, wenn man die Veränderlichkeit von $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ vernachlässigt,

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu^2} &= \frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{2\varrho_0}{\alpha}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \\ &= -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\sqrt{\frac{2\varrho_0}{\alpha}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}\varphi} \\ &= -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} - \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}.\end{aligned}$$

Und aus (25) folgt durch weitere Integration

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\log\left[\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0\left(\frac{1 - e^{-\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\nu}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}\right)^2\right]. \tag{25a}$$

Wie man sieht. geht dies im Grenzfall $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0$ in Gleichung (10) über.

In dieser Lösung fehlt die Integrationskonstante, welche dem K von § 2 entsprechen müßte. Da wir aber dort gesehen haben, daß in der Nähe einer Glühelektrode bei hinreichend hoher Temperatur der Zustand von K unabhängig ist, werden wir auch hier unbedenklich (25)

und (25a) unter diesen Bedingungen anwenden. In Hinblick auf (2) folgt dann unmittelbar aus (25), daß an der Elektrode selbst

$$\left|\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{\alpha} - \frac{2}{\alpha}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)} \tag{26}$$

ist. Sonderfälle dieser Gleichung haben wir schon in (16a), (22) und (23) gefunden. Gleichung (34) wird eine weitere Bestätigung liefern. Da α negativ ist, wird die elektrische Feldstärke an der Elektrode vergrößert, wenn diese nach außen konvex ist, verkleinert, wenn sie konkav ist; als Maß dieser Veränderung findet sich die mittlere Krümmung $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ der Elektrode. Bei den späteren physikalischen Überlegungen wird diese Gleichung eine entscheidende Rolle spielen.

Nach (25a) nähert sich die Funktion φ einer gekrümmten Fläche, an der sie unendlich wird, wie $-\frac{2}{\alpha} \log \nu$, also in derselben Weise, wie wir dies schon für ebene Flächen gesehen haben und für zylindrische in § 4 sehen werden. Wir erblicken darin ein Anzeichen (natürlich keineswegs einen mathematischen Beweis) dafür, daß man auch in drei Dimensionen für eine Lösung der Gleichung $\Delta\psi = e^{\psi}$ stets eine geschlossene Fläche vorschreiben kann, an der sie wie $-2 \log r$ unendlich wird. Das ist von Bedeutung für den Satz I in § 1.

§ 4. Lösungen in zwei Dimensionen.

a) Satz I: Geht man von zwei Veränderlichen x und y zu zwei neuen, u und v, durch die Substitution

$$w = w(z) \qquad (w = u + iv, \quad z = x + iy) \tag{27}$$

über, und setzt man

$$\psi = \varphi - \frac{2}{\alpha} \log \left|\frac{dz}{dw}\right|, \tag{27a}$$

so geht die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} \tag{28}$$

über in:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\varrho_0 e^{-\alpha\psi}. \tag{29}$$

Beweis: Nach einem bekannten Satz aus der Theorie der komplexen Funktionen ist

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2}\right)\left|\frac{dw}{dz}\right|^2;$$

also kann man für (28) schreiben:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = - \varrho_0 \left| \frac{dz}{dw} \right|^2 e^{-\alpha \varphi}$$

$$= - \varrho_0 \, e^{-\alpha \varphi + 2 \log \frac{dz}{dw}} = - \varrho_0 \, e^{-\alpha \psi}$$

Nun ist aber $\frac{dz}{dw}$ eine Funktion von $u + iv$, und $\overline{\frac{dz}{dw}}$ eine von $u - iv$: an beiden ergibt daher die Operation $\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2}$ den Wert Null, ebenso an ihrer Summe $2 \log \left| \frac{dz}{dw} \right|$. Also ist

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$$

und damit ist der Satz bewiesen[1]). Er läßt sich ohne weiteres umkehren.

Trotz der Ähnlichkeit zu einem Satze über die Gleichung $\Delta \varphi = 0$ liegen die Verhältnisse hier weniger einfach, insofern bei dieser Transformation die Niveaulinien für φ nicht in die von ψ übergehen. Nun sind aber Glühelektroden durch sehr hohe positive Werte, kalte Elektroden durch hohe negative Werte von φ gekennzeichnet. Daher gilt der weitere Satz: Annähernd gehen bei der konformen Abbildung (27) die Elektroden wieder in solche der gleichen Art über; nur wo $\left| \frac{dw}{dz} \right|$ sehr große oder sehr kleine Werte hat, also in der Nähe singulärer Stellen der Abbildung, finden erhebliche Ausnahmen von dieser Regel statt. Diese können allerdings so weit gehen, daß bei der Transformation neue Elektroden auftauchen oder vorhandene verschwinden.

Eine einfache Rechnung beweist, daß

$$\psi = \frac{1}{\alpha} \left\{ \log (\alpha \varrho_0) - \log \left[\frac{8}{(1 - |w|^2)^2} \right] \right\} \tag{29a}$$

eine Lösung der Differentialgleichung (29) ist. Indem wir nach (27a) auf die durch die Abbildung (27) daraus hervorgehende Lösung der Differentialgleichung (28) schließen, finden wir wohl auf dem einfachsten Wege den Liouvilleschen Satz[2]):

1) Der Satz gilt auch, wenn ϱ_0 und α entgegengesetzte Vorzeichen haben; er ermöglicht auch in diesem Falle, Lösungen in einer Dimension in zweidimensionale umzugestalten.

2) J. Liouville, Journ. de mathém. (1) 18, 71, 1853.

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left\{\log(\alpha\varrho_0) - \log\left[\frac{8\,|w'|^2}{(1-|w|^2)^2}\right]\right\} \tag{29b}$$

ist eine Lösung der Diferentialgleichung

$$\Delta\varphi = -\varrho_0\, e^{-\alpha\varphi},$$

wenn w irgendeine Funktion von $z = x + iy$ darstellt.

Da alle reellen Lösungen dieser Differentialgleichung in der Form (29b) enthalten sind, wie Bieberbach[1]) bewiesen hat, und man Satz I ohne weiteres aus dem Liouvilleschen gewinnen kann, so sind beide Sätze gleichwertig. Wir werden im folgenden meist Satz I zum Aufbau neuer Lösungen aus bekannten benutzen; diese bekannten Lösungen liefert uns § 2.

Andererseits lassen sich die Lösungen (8), (9) und (10) auch aus (29b) ableiten, indem man darin setzt:

$$w = e^{Cz}, \qquad w = \operatorname{cotg}(Cz), \qquad w = 1 - \frac{2x_0}{z}.$$

Setzen wir in (29b) $\alpha = -1$ und $\varrho_0 = -1$, so ergibt sie eine Lösung ψ der Differentialgleichung $\Delta\psi = e^{\psi}$, welche bei der Annäherung an den Kreis vom Radius 1 aus seinem Innern positiv unendlich wird wie $-2\cdot\log(1-r)$. Bilden wir irgendeinen anders geformten Bereich konform auf den Kreis ab, so gewinnen wir nach dem Satz I in

$$\chi = \psi + 2\log\left|\frac{dw}{dz}\right|$$

sogleich eine andere Lösung derselben Differentialgleichung, welche an der Berandung des neuen Bereiches positiv unendlich wird wie $-2\cdot\log\nu$, wenn ν den Abstand von der Berandung bedeutet. Da, wenn die Abbildung in jedem Punkte konform ist, $dw:dz$ weder an seiner Begrenzung noch in seinem Innern null oder unendlich ist, so kommen auch keine neuen Unendlichkeitsstellen für χ hinzu. Damit ist also der in § 1 geforderte Beweis erbracht, daß es möglich ist, zu jeder zylindrischen Berandung eine Lösung von $\Delta\psi = e^{\psi}$ zu finden, die auf ihr in der geschilderten Art positiv unendlich wird.

Für den daraus folgenden physikalischen Satz, daß die Dichte in einigem Abstande von der Elektrode bei genügend hoher Temperatur zu T proportional wird, liefern die folgenden Anwendungen wieder eine Reihe von Beispielen.

b) Anwendung auf die Abbildung $w = \log\frac{z}{r_0}$. In diesem

1) L. Bieberbach a. a. O. Dort findet man auch, wie aus φ das zugehörige $w(z)$ zu berechnen ist.

Falle ist, wenn wir unter r den Abstand vom Nullpunkt des Systems x, y verstehen,

$$u = \log \frac{r}{r_0}, \quad \left| \frac{dw}{dz} \right|^2 = \frac{1}{r^2}, \quad \varphi = \psi + \frac{1}{\alpha} \log r^2. \tag{30}$$

α) Wir nehmen ψ als nur von u abhängige Lösung der Gleichung (29) an und finden dann aus Fall a von § 2

$$\psi = \frac{1}{\alpha} \left\{ \log [\mathfrak{Sin}^2 (Cu)] - \log \frac{2 C^2}{\alpha \varrho_0} \right\} \qquad (C > 0)$$

(27a) liefert dann

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha} \left\{ \log \left(\frac{\alpha \varrho_0 r^2}{2 C^2} \right) + \log \left[\mathfrak{Sin}^2 \left(C \log \frac{r}{r_0} \right) \right] \right\} \\ &= \frac{1}{\alpha} \left\{ \log \left(\frac{\alpha \varrho_0 r^2}{8 C^2} \right) + \log \left[\left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^C - \left(\frac{r_0}{r} \right)^C \right)^2 \right] \right\} \\ \varrho &= \frac{2 C^2}{\alpha r^2 \, \mathfrak{Sin}^2 \left(C \log \frac{r}{r_0} \right)} = \frac{8 C^2}{\alpha r^2 \left(\left(\frac{r}{r_0} \right)^C - \left(\frac{r_0}{r} \right)^C \right)^2}, \\ \frac{d\varphi}{dr} &= \frac{2}{\alpha r} \left[1 + C \, \mathfrak{Cotg} \left(C \log \left(\frac{r}{r_0} \right) \right) \right]. \end{aligned} \tag{31}$$

Zur Erörterung nehmen wir zunächst $r > r_0$ an. Für $r = r_0$ wird φ und $|\varrho|$ positiv unendlich, bei einem wenig größeren Wert muß also eine Glühelektrode angenommen werden. Für sehr große Werte von r wird φ negativ unendlich und $|\varrho| = 0$ entsprechend den Formeln:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha} \left\{ 2 (1 + C) \log \left(\frac{r}{r_0} \right) + \log \left(\frac{\alpha \varrho_0 r_0^2}{8 C^2} \right) \right\}, \qquad \varrho = \frac{8 C^2}{\alpha r_0^2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{2(1+C)}$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{2 (1 + C)}{\alpha r}.$$

Es ist das der Zustand außerhalb eines glühenden Zylinders, wenn ein entgegengeschaltetes Feld die Elektronen gegen ihn drückt (Fig. 6).

Ist hingegen $r \leq r_0$, so haben wir zwar wiederum bei r_0 positiv unendliche Werte von φ, so daß bei einem etwas kleineren Wert eine Glühelektrode liegen muß. Für $r = 0$ aber ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten, je nach dem Wert der Konstanten C. Für kleine r gilt nämlich die Näherung:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha} \left\{ 2 (1 - C) \log \left(\frac{r}{r_0} \right) + \log \left(\frac{\alpha \varrho_0 r_0^2}{8 C^2} \right) \right\}, \qquad \varrho = \frac{8 C^2}{\alpha r_0^2} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{2(1-C)}$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{2 (1 - C)}{\alpha r}.$$

Ist $C < 1$, so wird hier φ und $|\varrho|$ positiv unendlich, es muß also bei kleinem r eine zweite Glühelektrode liegen, die Lösung stellt den

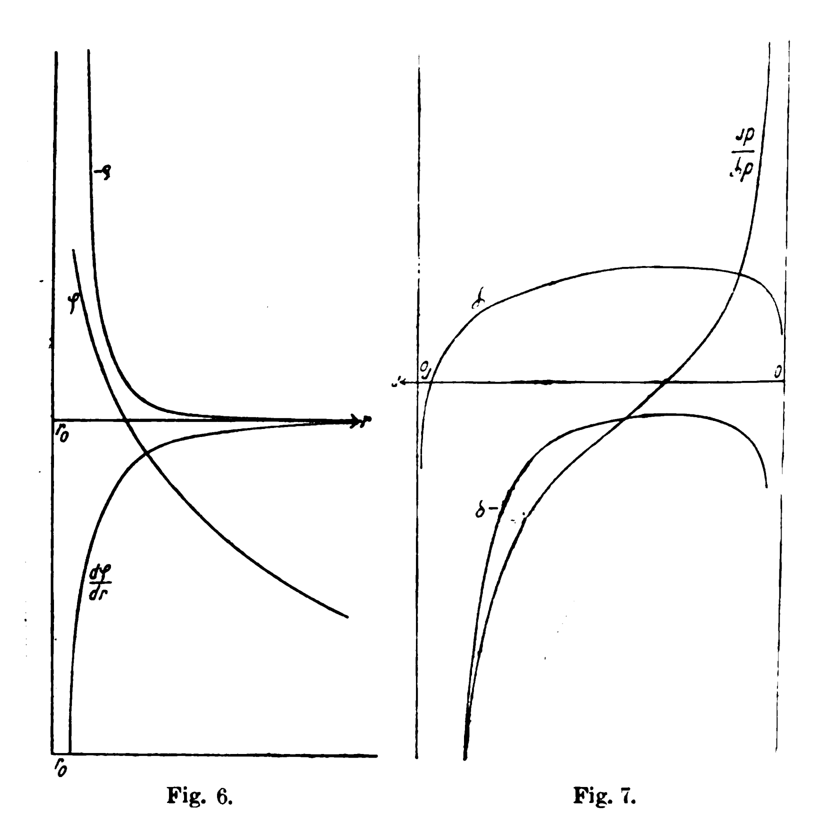


Fig. 6. Fig. 7.

Zustand zwischen zwei solchen dar (Fig. 7). Ist $C > 1$, so wird aber φ negativ unendlich und $\varrho = 0$; es muß dort also eine kalte Elektrode angenommen werden, welche vermöge ihres hohen negativen Potentials die Elektronen an den glühenden Zylinder drückt (Fig. 8). Ist endlich $C = 1$, so bleibt unsere Lösung, die sich dann in der einfachen Form

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{a}\left\{\log\left(\frac{a\varrho_0 r_0^2}{8}\right) + 2\log\left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)\right\}, \\ \frac{d\varphi}{dr} &= -\frac{4}{a}\frac{r}{(r_0^2 - r^2)}, \quad \varrho = \frac{8}{a r_0^2}\frac{1}{\left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)^2} \end{aligned}\right| \quad (31a)$$

schreiben läßt, im Nullpunkt regulär und stellt den Zustand in einem glühenden Hohlzylinder dar (Fig. 9). Die Möglichkeit, die singuläre Stelle bei $r = 0$ zu beseitigen, beruht darauf, daß sie einmal infolge

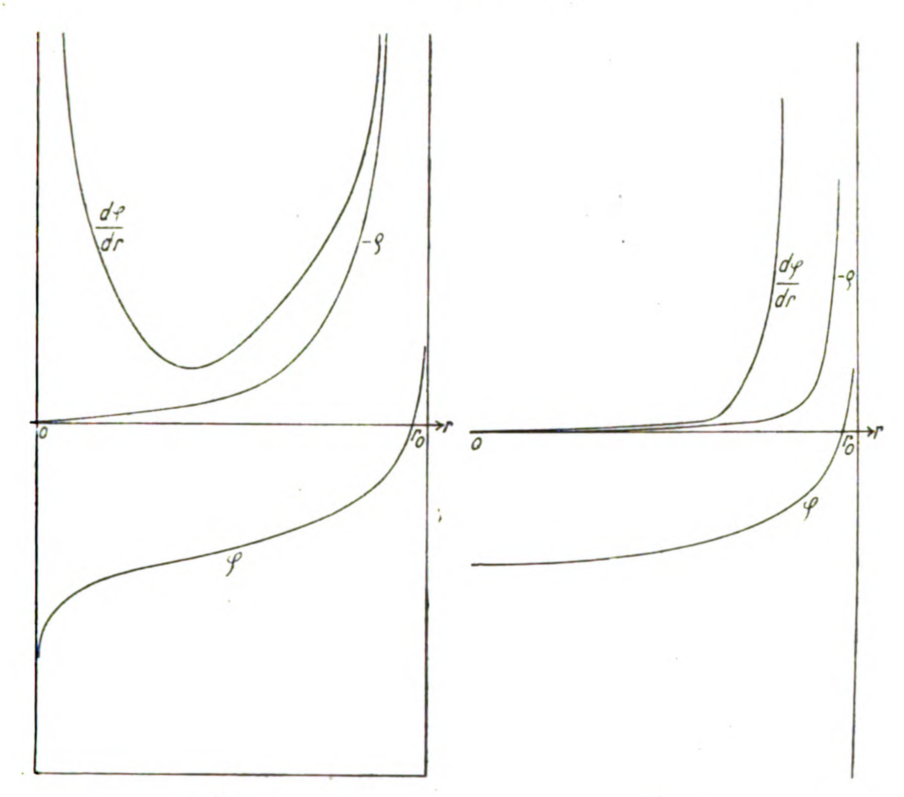


Fig. 8. Fig. 9.

des Unendlichwerdens von $\frac{d'w}{dz}$, das andere Mal aber als Eigenschaft der obigen Funktion $\log\left(\mathfrak{Sin}^2\left(C\log\frac{r}{r_0}\right)\right)$ auftritt. Setzt man $C = 1$, so heben sich diese Singularitäten gegeneinander auf.

β) Aus Fall b von § 2 finden wir, wenn wir wiederum ψ als Funktion von u allein annehmen,

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left(\frac{\alpha\varrho_0 r^2}{2\,C^2}\right) + \log\left[\sin^2\left(C\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)\right]\right\}; \\ \varrho &= \frac{2\,C^2}{\alpha r^2\sin^2\left(C\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)} \qquad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{\alpha r}\left[1 + \operatorname{cotg}\left(C\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)\right] \\ & \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (C > 0) \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Diese Lösung trägt einen periodischen Charakter und eignet sich deshalb nur zur Darstellung des Zustandes zwischen zwei Glühelektroden,

die aber ähnlich wie in dem entsprechenden ebenen Fall, noch aus verschiedenem Material sein können (Fig. 10). Sind sie aus gleichem Material, so ist für die eine r wenig größer als r_0, für die andere wenig kleiner als $r_0 e^{\frac{\pi}{C}}$. Das Potential- und Dichteminimum liegt näher bei dem kleineren Wert r_0. Wenn sie im Material verschieden sind, können aber auch beide Glühelektroden nahe bei r_0 oder nahe bei

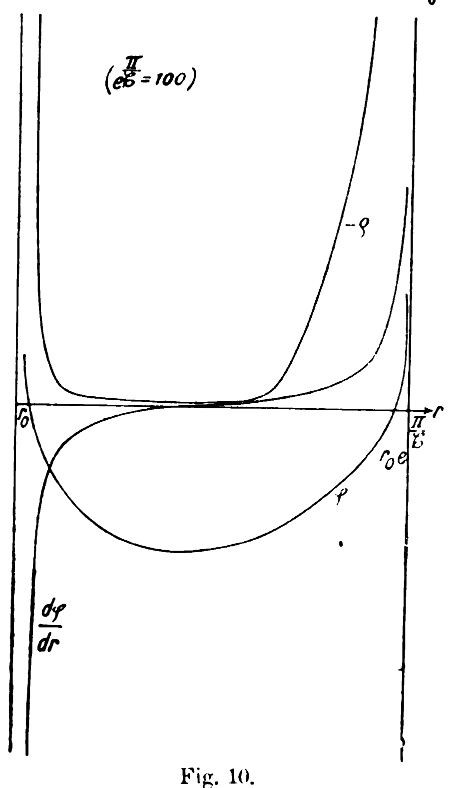


Fig. 10.

$r_0 e^{\frac{\pi}{C}}$ angenommen werden: wir haben dasselbe schon bei dem Fall b des § 2 gesehen.

γ) Die Übertragung von Fall c endlich ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\log\left[\tfrac{1}{2}\,\alpha\varrho_0\, r^2\left(\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)^2\right]; \quad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{\alpha r}\left[1 + \left(\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)^{-1}\right]; \\ \varrho &= \frac{2}{\alpha r^2\left(\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)^2}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Hier darf r sowohl $> r_0$ als $\leq r_0$ angenommen werden. In der Nähe von r_0 liegt jedenfalls eine Glühelektrode, der negativ unendliche Wert des φ für $r = +\infty$ weist darauf hin, daß bei großen r irgendwo eine kalte Elektrode sein muß, während der positiv unendliche Wert für $r = 0$ auf das Auftreten einer Glühelektrode bei kleinen r hinweist (Fig. 11).

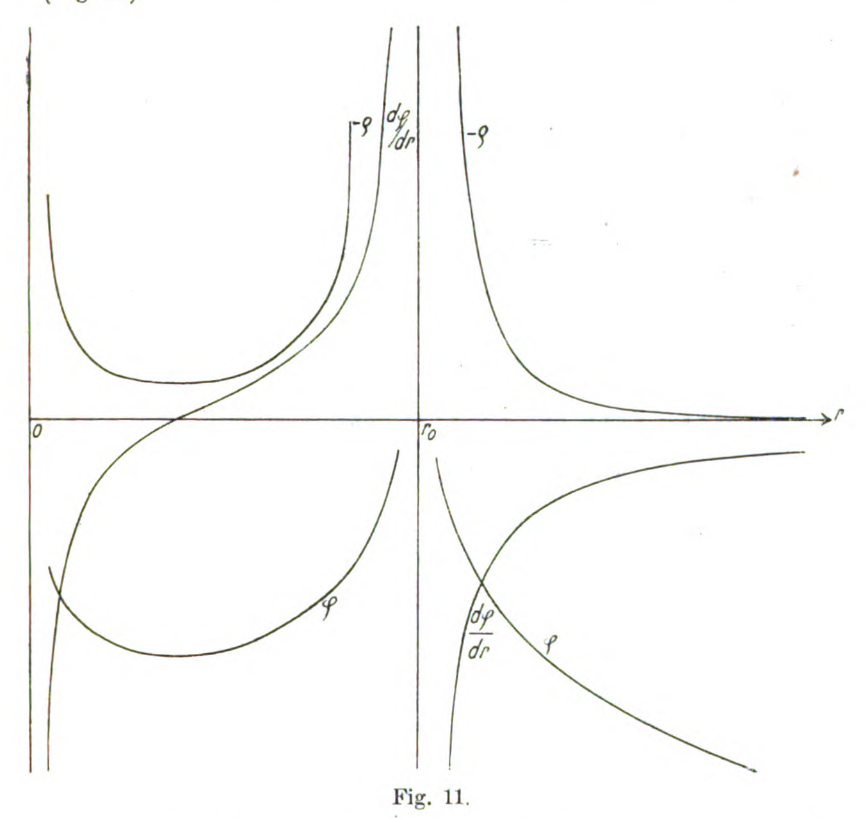


Fig. 11.

Trotzdem wir hier sehr viele Fälle für den Zustand zwischen zwei konzentrischen Zylinderelektroden kennen gelernt haben, muß dennoch das Randwertproblem, aus den Grenzdichten und den Radien den Zustand zu bestimmen, stets nur eine, aber auch immer eine Lösung zulassen. Da nämlich jedes derartige Problem mit einem der in § 2 besprochenen wesensgleich ist, überträgt sich der dortige Eindeutigkeits- und Existenzbeweis.

In der nächsten Umgebung einer hocherhitzten Elektrode werden

alle die hier gegebenen Lösungen identisch. Um den Grenzwert der Feldstärke festzustellen, brauchen wir uns deshalb nur an (33) zu halten. Soll für $r = r_1$ die Dichte gleich ϱ_1 sein, so folgt daraus:

$$\log\left(\frac{r_1}{r_0}\right) = \mp \frac{1}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha \varrho_1}}, \quad \left|\frac{d\varphi}{dr}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{\alpha} \pm \frac{2}{\alpha r_1}}. \tag{34}$$

Das obere Zeichen gilt, wenn $r_1 < r_0$, wenn also der Zylinder der Elektronenwolke seine konkave Seite zukehrt, im anderen Fall gilt das untere. Dies ist ein Sonderfall von Gleichung (26), da hier ein Hauptkrümmungsradius unendlich groß ist. Diese Bestätigung von (26) ist um so wertvoller, als wir es hier mit einer vollkommen strengen Lösung unserer Differentialgleichung zu tun haben.

Aus Liouvilles Formel (29b) ergeben sich die Gleichungen (31) und (32), indem man $w = \left(\frac{z}{r_0}\right)^C$ setzt und je nachdem C als reelle oder imaginäre Zahl betrachtet. (31a) ist dasselbe wie (29a); (33) erhält man durch

$$w = 1 - 2\frac{\log r_0}{\log z}.$$

b) Anwendung auf die Abbildung $w = z^C$ (C reell). Es ist

$$v = r^C \sin(C\vartheta) \qquad \left|\frac{dw}{dz}\right| = C r^{C-1}.$$

Wir betrachten φ als Funktion von v allein und bestimmen es gemäß der Formel (10) in § 2. So finden wir:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\log\left[\tfrac{1}{2}\frac{\alpha\varrho_0}{C^2}\left(r\sin(C\vartheta) - \frac{b}{r^{C-1}}\right)^2\right]; \quad \varrho = \frac{2C^2}{\alpha\left(r\sin C\vartheta - \frac{b}{r^{C-1}}\right)^2}. \tag{35}$$

Die Integrationskonstante b setzen wir zunächst gleich Null. Die Niveaulinien haben dann die Gleichung

$$r\sin(C\vartheta) = r_{\min},$$

wobei wir die Konstante sogleich entsprechend ihrer Bedeutung als kleinsten auf der Linie möglichen Wert von r bezeichnet haben; die Linie $r_{\min} = 0$ setzt sich aus den Halbstrahlen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{C}$ zusammen; an ihnen wird $\varphi = \infty$; für die Halbierende des von ihnen eingeschlossenen Winkels, nämlich bei $\vartheta = \frac{\pi}{2C}$ wird $r = r_{\min}$. Die Glühelektrode muß auf der Innenseite dieses Winkels dicht an den Halbstrahlen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{C}$ liegen, also annähernd selbst aus zwei

Halbebenen bestehen, die sich unter dem Winkel $\frac{\pi}{C}$ schneiden; nur ist die Spitze dieses Winkels ein wenig abgestumpft. Ist $C > 1$, so bildet die Elektrode einen einspringenden Winkel, ist $\frac{1}{2} \leq C < 1$, so hat sie eine vorspringende Kante. Der Wert $C = 1$ führt natürlich auf die Gleichung (10) zurück; bei $C = \frac{1}{2}$ ist die Glühelektrode eine planparallele

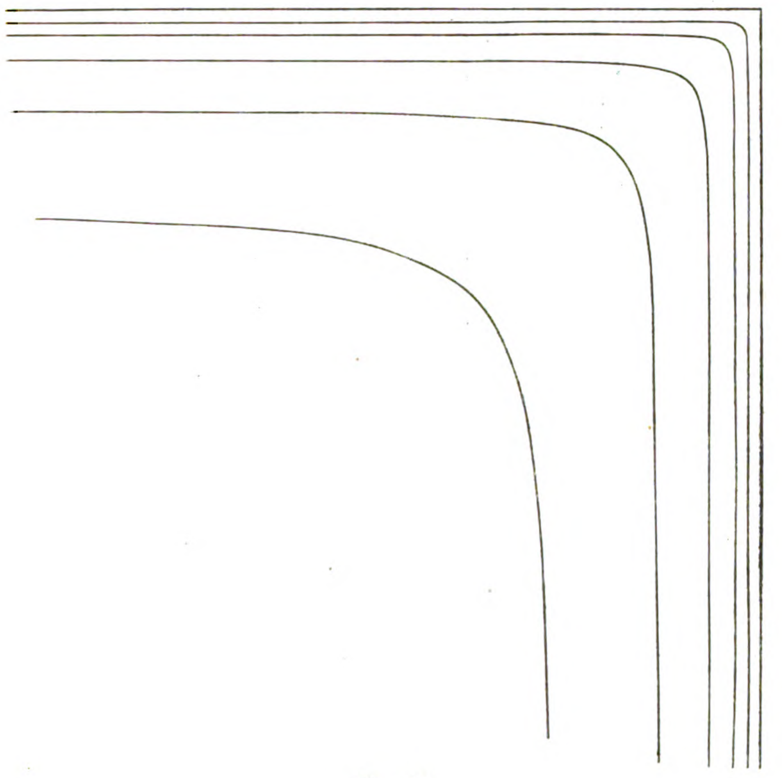


Fig. 12.

Platte, die nahe bei $r = 0$ eine Kante hat und sich schon in der Nähe dieser Kante ein wenig verjüngt. Die Fälle $C = 2$, $C = \frac{2}{3}$ und $C = \frac{1}{2}$ zeigen die Figuren 12, 13, 14. Für je zwei benachbarte unter den eingezeichneten Niveaulinien (ausgenommen die Geraden $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{C}$) stehen die Werte von $r_{\min}$ und damit von ϱ in einem konstanten Verhältnis, so daß zwischen ihnen immer dieselbe Potential-

differenz besteht. Nur sind in Fig. 14 auch noch einige dazwischenliegende Niveaulinien gestrichelt gezeichnet.

Geht man statt auf (10) auf (8) oder (9) zurück, so erhält man:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left[r^{1-C}\,{\mathfrak{Sin} \atop \sin}\left(K(r^C \sin C\vartheta - b)\right)\right]^2 - \log\left(\frac{2\,C^2 K^2}{\alpha \varrho_0}\right)\right\}.$$

Gilt das Zeichen $\mathfrak{Sin}$, so steht der nahe bei $r^C \sin C\vartheta = b$ gelegenen

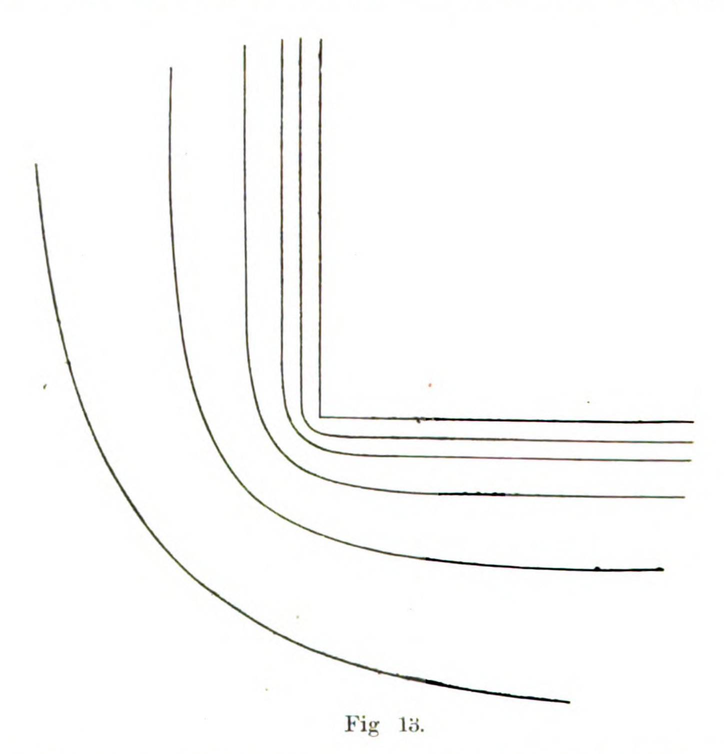


Fig 15.

Glühelektrode in großem Abstande eine kalte Elektrode gegenüber und ein elektrisches Feld drückt die Elektronenschicht gegen jene; gilt dagegen sin, so liegt nahe vor der Kurve $r^C \sin C\vartheta = \frac{\pi}{K} + b$ eine zweite Glühelektrode.

c) Anwendung auf die Abbildung $z = w + \frac{a^2}{w}$. In diesem Falle ist

$$w = \tfrac{1}{2}\left(z + \sqrt{z^2 - 4a^2}\right) > a,$$

$$\frac{dw}{dz} = \tfrac{1}{2}\left(1 + \frac{z}{\sqrt{z^2 - 4a^2}}\right) = \tfrac{1}{2}\,\frac{w}{\sqrt{z^2 - 4a^2}}.$$

Die Linien $|w| = \text{const}$ sind die konfokalen Ellipsen

$$\frac{x^2}{\left(|w| + \frac{a^2}{|w|}\right)^2} + \frac{y^2}{\left(|w| - \frac{a^2}{|w|}\right)^2} = 1,$$

für $w = a$ artet die Ellipse aus in die gerade Verbindung der Brennpunkte $z = \pm 2a$. In letzteren ist $dw : dz$ unendlich groß, man erhält also bei Anwendung des obigen Satzes neue Glühelektroden. Trotzdem kann man die Lösungen (31), (32) und (33) zur Darstellung der

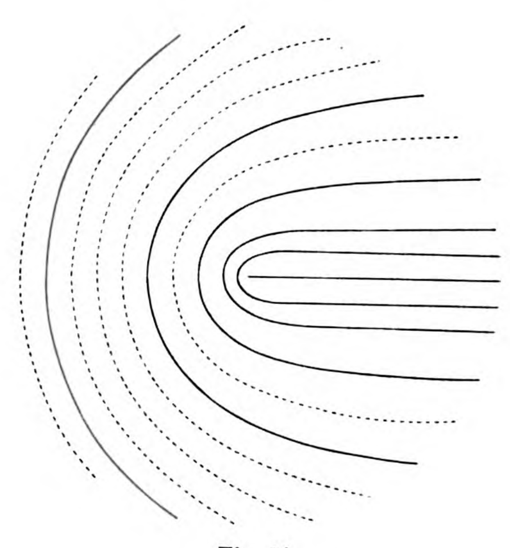


Fig. 14.

Elektronenverteilungen zwischen (annähernd) konfokal-elliptischen Elektroden verwenden, wenn nur die innere Elektrode den Brennpunkten nicht zu nahe kommt, also einen nicht zu nahe bei a gelegenen Wert von $|w|$ hat. Man braucht dazu in diesen Gleichungen für φ nur r durch $|w|$ zu ersetzen und $-\frac{2}{a}\log\frac{dw}{dz}$ additiv hinzuzufügen. Die Niveaulinien sind im Gegensatz zu den Lösungen von $\varDelta\varphi = 0$ keine Ellipsen, da $\left|\frac{dw}{dz}\right|$ nicht nur von $|w|$ abhängt. Sind beide Elektroden Glühelektroden und von gleichem Material, so liegen auf der gemeinsamen großen Achse Sattelwerte des Potentials.

Kapitel II: Physikalische Folgerungen.

§ 5. Die Elektronenwolke als Kapillarhaut.

Wir knüpfen hier an die Überlegungen von § 2 an, in welchem es sich um ebene, zueinander parallele Elektroden handelte; und zwar wollen wir uns an die Näherung halten, welche eintritt, wenn die Grenzdichte ϱ_g[1]) an den Glühelektroden

$$|\varrho_g| \gg |\alpha| K^2 \tag{36}$$

ist. An Gl. (13) und (14) haben wir gesehen, daß dann der Zustand in nächster Nähe der Elektroden von K unabhängig ist.

Wir berechnen nun die elektrische Energie pro Flächeneinheit einer Glühelektrode. Sie ist im Fall b [Formel (9) und Fig. 2], vgl. auch (16a)

$$u_e = \frac{1}{2}\int_{x_1}^{x_m}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = \frac{K^2}{2}\int_{x_1}^{x_m}\operatorname{cotg}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)dx$$

$$= \frac{1}{|\alpha|}\left[\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} - \frac{\pi}{2}K\right]$$

oder in Hinblick auf (36)

$$u_e = \frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}, \tag{37}$$

also unabhängig von K. Deswegen werden wir auch erwarten, im Fall c [Formel (10) und Fig. 3], der aus b durch den Übergang zu $K = 0$ zu gewinnen ist, denselben Wert zu erhalten; in der Tat ist in ihm nach Gleichung (15) und (16)

$$u_e = \frac{1}{2}\int_{x_1}^{\infty}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = \frac{2}{\alpha^2}\int_{x_1}^{\infty}\frac{dx}{\left[x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_g}}\right]^2} = \frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}. \tag{37'}$$

Im Falle c [Formel (8) und Fig. 1] ist aber zu bedenken, daß ohne die Elektronenschicht das im Unendlichen herrschende Feld von der Stärke K bis an die Glühelektrode reichte. Als elektrische Energie dieser Schicht muß daher angesehen werden [hier ist wiederum (16a) zu berücksichtigen]

$$u_e = \frac{1}{2}\int_{x_1}^{\infty}\left[\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - K^2\right]dx = \frac{K^2}{2}\int_{x_1}^{\infty}\left[\mathfrak{Cotg}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right) - 1\right]dx$$

$$= \frac{1}{|\alpha|}\left[\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} - K\right],$$

1) Diese Größe war bisher immer mit ϱ_1 bezeichnet.

was unter Berücksichtigung von Bedingung (36) wieder auf

$$u_e = \frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} \tag{37''}$$

führt.

Einfacher noch ist die Berechnung der gesamten elektrischen Ladung pro Flächeneinheit einer Glühelektrode. Man findet im Fall b nach (16a):

$$E = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x_m} = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}. \tag{38}$$

Im Fall b ist

$$E = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=\infty} = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} \tag{38'}$$

und im Fall a findet man wegen (36) dasselbe, nämlich

$$E = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=\infty} = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} + K = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} = -\sqrt{2\frac{\varrho_g}{\varepsilon}kT}. \tag{38''}$$

Die kinetische Energie pro Flächeneinheit stimmt ebenfalls überein; denn die Zahl der Elektronen pro Flächeneinheit ist E/ε und, da jedes die mittlere kinetische Energie $\frac{3}{2}kT$ besitzt, ist

$$u_k = \frac{3}{2}\frac{kT}{\varepsilon}E = \frac{3}{2|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}. \tag{39}$$

Die Gesamtenergie pro Flächeneinheit beträgt daher

$$u = u_e + u_k = \frac{5}{2|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} = \frac{5}{2}\left(\frac{kT}{|\varepsilon|}\right)^{3/2}(2|\varrho_g|)^{1/2}. \tag{40}$$

Nun fragen wir nach den Kraftwirkungen der Elektronenschicht. Auf die Fläche der Glühelektrode übt das elektrische Feld einen Zug

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1^2 = \frac{\varrho_g}{\alpha}$$

nach (16a) aus, die Wärmebewegung der Elektronen aber, deren Zahl pro Volumeneinheit an der Oberfläche $\frac{\varrho_g}{\alpha}$ ist, einen Druck vom Betrage

$$\frac{\varrho_g}{\varepsilon}kT = \frac{\varrho_g}{\alpha}. \tag{41}$$

In Summa erfährt die Fläche einer ebenen Glühelektrode daher keine Kraftwirkung in der Richtung ihres Lotes. In einer zu ihr parallelen, also zu den Kraftlinien senkrechten y-Richtung addiert sich aber der Druck des elektrischen

Feldes $p_{yy} = \frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$ — nur ist im Fall a der Druck $\frac{1}{2}K^2$, der vom äußeren Felde herrührt, abzuziehen, also $p_{yy} = \frac{1}{2}\left(\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - K^2\right)$ — zum Molekulardruck der Elektronen. Der Gesamtbetrag des ersteren für die ganze Elektronenschicht ist im Fall b $\frac{1}{2}\int\limits_{x_1}^{x_m}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx$, im Fall c $\frac{1}{2}\int\limits_{x_1}^{\infty}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx$ und im Fall a $\frac{1}{2}\int\limits_{x_1}^{\infty}\left(\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - K^2\right) dx$, also stets gleich u_e; der des letzteren $\frac{1}{\alpha}\int\limits_{x_1}^{x_m}\varrho\, dx$ im Fall a, $\frac{1}{\alpha}\int\limits_{x_1}^{\infty}\varrho\, dx$ im Fall b und c, also stets gleich $\frac{E}{\alpha} = \frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}$. Bedienen wir uns des aus der Kapillaritätstheorie bekannten Begriffes der „Oberflächenspannung", so können wir daher nach (37) und (38) sagen: **In der Elektronenschicht herrscht eine negative Oberflächenspannung (ein „Oberflächendruck") vom Betrage**

$$\sigma = \frac{2}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} = 2\left(\frac{kT}{|\varepsilon|}\right)^{3/2}(2|\varrho_g|)^{1/2}. \tag{42}$$

Nach (26) ist an einer beliebigen, aber schwach gekrümmten Fläche

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right)^2 = \frac{\varrho_g}{\alpha} + \frac{2}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

da wir folgerichtigerweise das Glied mit $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2$ vernachlässigen müssen. Von diesem Zug nach außen ist aber wiederum abzuziehen der in (41) berechnete Molekulardruck. Der Vergleich mit (42) beweist daher den Satz: **Eine schwach gekrümmte Glühelektrode erfährt einen „Kapillardruck" vom Betrage**

$$-\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{43}$$

Nach der Definition des Vorzeichens der Krümmungsradien, die wir in § 3 gegeben haben, ist dieser „Druck" ein nach außen gerichteter Zug, wenn die Elektrode ihre konvexe Seite nach außen kehrt, dagegen ein richtiger Druck nach innen, wenn sie gegen die Elektronenschicht konkav ist. Daß es sich hier somit umgekehrt verhält, wie bei den eigentlichen Kapillarerscheinungen, liegt daran, daß eine mate-

rielle Oberfläche eine (positive) Oberflächenspannung hat, die Elektronenschicht aber einen Oberflächendruck. Naturgemäß sind alle Wirkungen dieses Druckes von derselben Art, wie die einer Oberflächenspannung, aber von entgegengesetztem Sinn. Selbstverständlich ist auch dieser Satz an die in (36) ausgesprochene Bedingung geknüpft, welche aussagt, daß die äußeren Einwirkungen nicht bis an die Glühelektrode selbst heranreichen.

Wir können den Inhalt dieses Paragraphen zusammenfassen in den weiteren Satz: Obwohl, wie § 2 zeigt, die Ausdehnung der Elektronenschicht sehr stark von den (dort durch die Konstante K gemessenen) äußeren Einwirkungen abhängt, ist doch ihre Energie, ihre elektrische Ladung und ihr Oberflächendruck unabhängig von ihnen und nur durch die Temperatur und das Material der Elektrode bestimmt, solange sie nicht die durch die Bedingung (36) gezogenen Grenzen überschreiten.

Mit einem Gase hat die Elektronenschar in diesem Zustand kaum eine Ähnlichkeit. Fragt man, warum die elektrostatische Abstoßung der Elektronen eine von den Wirkungen molekularer Kräfte so ganz abweichende Folge haben kann, so findet man leicht ihr zu langsames Abklingen mit dem Abstande als Grund dafür. In den gastheoretischen Ableitungen der Zustandsgleichung aus dem Virialsatz z. B. spielt das Virial aller Molekeln auf ein hervorgehobenes eine Rolle; ist $f(r)$ die Kraft zwischen zwei Molekeln im Abstande r, so ist es durch das Integral

$$\int d\Omega \int_{a_0}^{\infty} P r^3 f(r)\, dr$$

gegeben, wo $d\Omega$ einen körperlichen Winkel, in dessen Spitze das hervorgehobene Molekül liegt, und P die Dichte der Gasmolekeln bedeutet[1]). Damit die Betrachtung durchführbar ist, muß dies Integral einen bestimmten endlichen Wert haben. Das ist aber nicht der Fall, wenn man

$$f(r) = \frac{\varepsilon^2}{4\pi r^2}$$

setzt.

Die strengen Formeln von § 4 setzen uns in den Stand, den Einfluß wenigstens des einen Krümmungsradius auf die Energie usw. zu

1) Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II, § 53 (Leipzig 1898).

berechnen. Bei dem Hohlzylinder z. B., für dessen Inneres die Gleichungen (31a) gelten, ist die elektrische Energie pro Flächeneinheit

$$u_e = -\frac{\frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}}{1 - \frac{2}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}} + \frac{4}{\alpha^2 r_1}\log\left(\frac{2}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_g}}\right),$$

die elektrische Ladung

$$E = \frac{-\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}}{1 - \frac{2}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_g}}}$$

und die kinetische Energie

$$u_k = \frac{\frac{3}{2|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}}{1 - \frac{3}{r_1}\sqrt{\frac{3}{\alpha\varrho_g}}}.$$

Mit wachsendem r_1 gehen diese Ausdrücke in (37), (38), (39) über.

§ 6. Die Thermodynamik der Elektronenschicht.

Als letzte Aufgabe bleibt uns die Bestimmung der Grenzdichte ϱ_g als Funktion der Temperatur und der Eigenschaften der Glühelektrode. Wir denken uns dazu die letztere als einen großen Körper von der Oberfläche O, die überall so schwach gekrümmt ist, daß der Kapillardruck $\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ nirgends einen erheblichen Betrag erreicht. Sie erleidet dann keinen Druck von ihrer Elektronenhülle, und da sie nach unseren Voraussetzungen im vollständig leeren Raum liegt, so ist der Druck p überhaupt gleich Null. Alle Kraftwirkungen der Elektronenschicht wirken lediglich auf eine Vergrößerung von O hin. Bei einem Zuwachs dO leistet die Arbeit σdO. Durch T und O, sowie durch das Material der Elektrode, ist die Schicht offenbar vollständig bestimmt.

Nach (38) ist die Zahl der Grammmoleküle der Elektronen (ein Grammmolekül = $^1/_{1800}$ g) für die Flächeneinheit

$$\nu = -\frac{E}{N\varepsilon} = \frac{1}{N\varepsilon}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} = \frac{1}{N\varepsilon}\sqrt{\frac{2\varrho_g kT}{\varepsilon}} \qquad (N = 6{,}2\cdot 10^{23}); \quad (44)$$

die Gesamtzahl n dieser Mole, ihre Gesamtenergie U und der Ober-

flächendruck σ beträgt nach (40) und (42), sowie der Beziehung $Nk = R$

$$n = \nu O, \qquad U = \tfrac{5}{2} R\nu O T = \tfrac{5}{2} nRT, \qquad \sigma = 2R\nu T = 2\frac{n}{O}RT. \tag{45}$$

Die Entropie ist aus der Differentialgleichung zu berechnen:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + \sigma dO - \mu dn). \tag{46}$$

Die Hinzufügung des letzten Gliedes ist notwendig, weil die Zahl n der Elektronen sich nach (45) mit O und wegen des Faktors ν auch mit T ändert. Der Faktor μ von dn ist in der Bezeichnungsweise von Gibbs[1]) das thermodynamische Potential der Elektronen. Nach den allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen muß es in allen Phasen, die miteinander in Berührung stehen, also hier in der Elektronenschicht und in der Elektrode den gleichen Wert haben. μ muß demnach hier als eine von den Materialeigenschaften abhängige Funktion der Temperatur allein (da der Druck Null ist) betrachtet werden.

In (46) drücken wir nun die Differentiale dU und dn nach (45) durch dT und dO aus:

$$dS = \left(\tfrac{9}{2}R\nu - \frac{\mu\nu}{T}\right) dO + \left[\frac{O}{T}\left(-\mu\frac{d\nu}{dT} + \tfrac{5}{2}R\left(\nu + T\frac{d\nu}{dT}\right)\right) dT\right]. \tag{46a}$$

Die Klammern sind die Differentialquotienten $\left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_O$. Aus jedem von ihnen können wir $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial O}$ bilden; setzen wir beide Werte einander gleich, so finden wir für ν die Differentialgleichung

$$\frac{d\nu}{dT} = \nu\left(\frac{5}{4T} + \frac{1}{2R}\frac{d}{dT}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right),$$

deren Lösung lautet:

$$\nu = C T^{5/4} e^{\frac{\mu}{2RT}}. \tag{47}$$

Nach (44), (45) und (46) folgt daraus unmittelbar:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 T^{5/2} e^{\frac{\mu}{RT}}; \quad u = \tfrac{5}{2} RCT^{9/4} e^{\frac{\mu}{2RT}}; \quad \sigma = 2RCT^{9/4} e^{\frac{\mu}{2RT}} \\ S = CO\left(\tfrac{9}{2}R - \frac{\mu}{T}\right) T^{5/4} e^{\frac{\mu}{2RT}} + \text{const.} \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

---

1) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, S. 66f. In der Bezeichnung der Vorlesungen über Thermodynamik von M. Planck sind die den μ entsprechenden Größen gleich $T\frac{\partial \Phi}{\partial m}$ und daher nach Formel (149) für im Gleichgewicht befindliche Phasen einander gleich.

Die Bedeutung des thermodynamischen Potentiales μ erhellt aus der Differentialgleichung

$$dS_m = \frac{1}{T}(dU_m - \mu dn)$$

für die Entropie S_m und die Energie U_m der Elektrode (das sonst übliche Glied pdV fällt wegen $p = 0$ hier fort). Es folgt daraus, wenn $F_m = U_m - TS_m$ die freie Energie bedeutet:

$$\mu = \left(\frac{\partial F_m}{\partial n}\right)_T \tag{49}$$

— μ ist also die Arbeit, die aufzuwenden ist, wenn man der Elektrode ein Mol Elektronen bei konstanter Temperatur entzieht. In Übertragung eines bekannten Begriffs der physikalischen Chemie kann man μ als die **Elektronenaffinität** der Elektrodensubstanz bezeichnen. Die Differenz $\frac{\mu_a - \mu_b}{N\varepsilon}$ für zwei verschiedene Körper b und a gibt die **Voltasche** Potentialdifferenz zwischen ihnen an[1]). Solange über deren Werte bei hohen Temperaturen nichts bekannt ist, läßt sich genau genommen aus den obigen Formeln über die Funktion $\varrho_g(T)$ usw. gar nichts aussagen. Wir kommen in § 8 noch einmal auf diesen Punkt zurück.

Immerhin dürfte feststehen, daß bei allen Temperaturen μ negativ ist. In der Gleichung für S unter (48) verschwindet dann der erste, von T abhängige Summand bei $T = 0$; da wir verlangen müssen, daß die Entropie der Elektronenschicht wie diese selbst beim absoluten Nullpunkt verschwindet, müssen wir somit (wie bei der Hohlraumstrahlung) die Integrationskonstante der genannten Formel fortlassen und schreiben:

$$S = CO\left(\tfrac{5}{2}R - \frac{\mu}{T}\right)T^{3/2}e^{\frac{\mu}{2RT}}. \tag{49a}$$

Dieser Schluß auf das Verschwinden der Integrationskonstanten ist uns aus der Theorie der Hohlraumstrahlung bekannt, wie wir ja überhaupt diese thermodynamische Theorie der Ableitung des **Stefan-Boltzmann**schen Gesetzes möglichst ähnlich gemacht haben[2]). Sollten sich Bedenken gegen ihn erheben, so können wir denen gegenüber ein-

1) M. **Planck**, Wied. Ann. **44**, 383, 1891. Aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung für isotherme Vorgänge $\partial F = A$, wo A die zugeführte Arbeit bedeutet, folgt nämlich für den Übergang von einem Mol Elektronen vom Metall a zum Metall b: $\frac{\partial F_b}{\partial n} - \frac{\partial F_a}{\partial n} = N\varepsilon(\varphi_a - \varphi_b)$.

2) M. **Planck**, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. Leipzig 1913, § 61 u. f.

fach auf den weiter unten angegebenen zweiten Weg zur Gewinnung der Gleichgewichtsformeln (48) verweisen. Auf ihm ergibt sich, da er die oben notwendige Differentiation von $\frac{\partial S}{\partial O}$ nach T und von $\frac{\partial S}{\partial T}$ nach O vermeidet und deshalb eine Integration weniger enthält, auch eine Integrationskonstante weniger, und zwar ist es gerade die unbestimmte Konstante in der Gleichung für S, die dabei fortfällt.

Um über die Bedeutung der Konstanten C Aufschluß zu erhalten, wollen wir aus der Gleichung (48) für S und aus (47) μ eliminieren; ersetzen wir sodann nach (45) ν durch $\frac{n}{O}$, so finden wir

$$\begin{aligned} S &= nR\left\{\tfrac{5}{2}\log T + 2\log\left(\frac{O}{n}\right) + \tfrac{9}{2} + 2\log C\right\} \\ &= nR\left\{\tfrac{9}{2}\log T - 2\log\sigma + \tfrac{9}{2} + 2\log(2RC)\right\}. \end{aligned} \tag{50}$$

Drücken wir hier weiter nach (45) T durch U aus, so ergibt sich:

$$S = nR\left\{\tfrac{5}{2}\log\left(\frac{U}{n}\right) + 2\log\left(\frac{O}{n}\right) + \tfrac{9}{2} + 2\log C - \tfrac{5}{2}\log\left(\tfrac{3}{2}R\right)\right\}. \tag{51}$$

Wir wollen hier zunächst auf die Ähnlichkeit mit den bekannten Formeln für ein einatomiges ideales Gas aufmerksam machen; die Gleichungen

$$U_g = \tfrac{3}{2}\,nRT, \qquad p = \frac{n}{V}RT$$

entsprechen ganz den Formeln (45) für U und σ; die Entropie des Gases aber läßt sich in Analogie zu (50) darstellen durch

$$S_g = nR\left\{\tfrac{3}{2}\log T + \log\frac{V}{n} + n - \log R\right\} = nR\left\{\tfrac{5}{2}\log T - \log p + a\right\} \tag{50'}$$

(a die „chemische" Konstante [1]))

und in Analogie zu (51) durch

$$S_g = nR\left\{\tfrac{3}{2}\log\left(\frac{U}{n}\right) + \log\left(\frac{V}{n}\right) + a - \tfrac{5}{2}\log R - \tfrac{3}{2}\log\tfrac{3}{2}\right\}. \tag{51'}$$

Gleichung (51) ist danach die kanonische Zustandsgleichung der Elektronenschicht.

Sodann wollen wir darauf aufmerksam machen, daß wir sie unmittelbar aus den Gleichungen (45) für U und σ mit Hilfe der Differentialgleichung

$$dS = \frac{1}{T}(dU + \sigma\, dO)$$

1) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 5. Aufl., Leipzig 1917, S. 279 f.

hätten ableiten können. Bei diesem Vorgehen hätten wir die Gleichgewichtsformeln (48) aus der Bedingung

$$\left[\frac{\partial}{\partial n}(U + \sigma O - TS)\right]_{\sigma, T} = \left[\frac{\partial}{\partial n}(U_m - TS_m)\right]_T = \mu$$

gefunden, indem wir nach (45) U und σV durch T, und nach (50) TS durch T und σ ausdrückten. In der Gleichung für (48) für S fällt dann die unbestimmte Konstante ohne weiteres fort. Diese Berechnung von S hätte den Sinn gehabt, daß wir uns eine Elektronenschicht mit der in § 2 ermittelten Dichteverteilung, aber ohne Rücksicht auf ihr thermodynamisches Gleichgewicht mit einer Glühelektrode vorgestellt, ihr eine unverändert hohe Molzahl n zugeschrieben und nach ihrer Entropie gefragt hätten. Statt an eine Elektrode hätten wir dann die Schicht stärkster Elektronendichte an einen Nichtleiter grenzend denken müssen. Da über das Gleichgewicht zwischen Elektronen und Nichtleitern nichts bekannt ist, hätten wir dabei vielleicht durch einen instabilen Zustand hindurch integriert. Obwohl nun derartige „ideale Prozesse" ihre gute Berechtigung längst erwiesen haben, wollten wir doch an dieser Stelle nicht überflüssigerweise einen solchen benutzen und haben deswegen den etwas umständlicheren oben geschilderten Weg vorgezogen, welcher die Elektronenschicht stets im Gleichgewicht mit der Elektrode betrachtet. Dieser zweite Weg aber zeigt aufs schärfste, daß die additiven Konstanten in (50) und (51) nicht mehr von dem Material der Elektrode abhängen, sondern reine Konstanten der Elektronen darstellen, wie auch die entsprechenden Konstanten in (50′) und (51′) reine Konstanten des Gases sind. Die Konstante C ist also eine universelle Konstante; $2\log(2RC) + \frac{5}{2}$ läßt sich als die chemische Konstante der Elektronenschicht bezeichnen[1]).

Da C universell ist, folgt aus (48) für die Grenzdichten ρ_a und ρ_b an zwei verschiedenen Glühelektroden:

$$\frac{\rho_a}{\rho_b} = e^{\frac{\mu_a - \mu_b}{RT}}.$$

Andererseits ist nach (2)

$$\frac{\rho_a}{\rho_b} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}(\varphi_a - \varphi_b)}.$$

1) Man könnte vielleicht versucht sein, diese Elektronenschichten als ein Gas von veränderlicher Dichte — ähnlich einem Gase im Schwerefelde der Erde — aufzufassen. Demgegenüber wollen wir darauf hinweisen, daß man die Entropieformeln (50) nicht durch die entsprechende Integration aus der Gleichung (50′) gewinnen kann.

Also: stehen die Grenzpotentiale φ_a und φ_b mit den Funktionen μ_a und μ_b in dem Zusammenhang:

$$\varphi_a - \varphi_b = -\frac{k}{R\varepsilon}(\mu_a - \mu_b) = -\frac{1}{N\varepsilon}(\mu_a - \mu_b).$$

Es bestätigt sich an dieser Gleichung unsere aus allgemeinen Gleichgewichtssätzen in der Einleitung abgeleitete Behauptung, daß sich die zum Gleichgewicht erforderliche Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ von selbst einstellt, wenn wir beide Körper in unmittelbare leitende Verbindung bringen oder diese Verbindung durch Leiter erster Art von gleicher Temperatur herstellen.

Da wir hier die begriffliche Klärung der vorhandenen Literatur anstreben, könnte der Leser vielleicht für unsere Pflicht halten, die Kreisvorgänge, durch welche Baedeker[1]), Krüger[2]), Richardson[3]), Bohr[4]) und Schottky[5]) die Glühelektronen mittels der Gleichung $\sum \frac{Q}{T} = 0$ in Beziehung zur Thomsonwärme in einem homogenen, aber ungleich temperierten Metall gesetzt haben, mit Hilfe der Ergebnisse dieses und des vorhergehenden Paragraphen neu zu bearbeiten. Wir unterlassen dies, weil wir nach den Versuchsergebnissen von Lecher[6]) und Oosterhuis[7]) und aus anderen Gründen[8]) die Ansicht ge-

1) K. Baedeker, Phys. Zeitschr. **11**, 809, 1910.

2) F. Krüger, Phys. Zeitschr. **11**, 800, 1910.

3) O. W. Richardson, Phil. Mag. (6), **23**, 594, 1912; **24**, 737, 1912.

4) N. Bohr, Phil. Mag. (6), **23**, 984, 1912.

5) W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 109, 1915; übrigens äußert schon Schottky Bedenken gegen die Umkehrbarkeit.

6) E. Lecher, Ann. d. Phys. **20**, 480, 1906, siehe besonders das Beispiel des Eisen—Konstantan-Elementes, bei dem wir „keine Spur von Umkehrbarkeit" haben.

7) E. Oosterhuis, Arch. Neerland. (3a) **2**, 7, 1912.

8) Auch P. Cermak kommt in seinem Bericht Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 8, 241, 1911 hinsichtlich der thermodynamischen Theorie der Thermoelektrizität zu dem Ergebnis: „Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist jedenfalls keine sehr gute und die Unterschiede scheinen durchweg größer zu sein als die Fehlergrenzen der Beobachtungsgrößen"! Wir selbst möchten noch hinzufügen: Aus der allgemeinen thermodynamischen Gleichung

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

folgt für die Peltierwärme an der Berührungsstelle zweier Metalle a und b, wenn ein Mol Elektronen von b nach a übertritt, die Beziehung (vgl. M. Planck, Wied. Ann. **44**, 385, 1891)

wonnen haben, daß die thermoelektrische Stromerzeugung wesentlich unumkehrbar und daher die erwähnten Kreisvorgänge grundsätzlich zur Anwendung der Gleichung $\sum \frac{Q}{T} = 0$ ungeeignet sind.

§ 7. Vergleich mit Richardsons Formel und den Versuchen über Sättigungsströme.

Wir verweilen einen Augenblick noch beim thermodynamischen Gleichgewicht. Aus der Vorstellung freier Elektronen, die sich bei metallisch leitenden Körpern in einer von der Temperatur unabhängigen, aber vom Material stark abhängigen Dichte P in den Zwischenräumen der Atome kräftefrei bewegen, folgt nach dem Boltzmannschen Verteilungssatz für die Dichte außerhalb der Glühelektrode unmittelbar an ihrer Grenzfläche

$$\varrho_g = P e^{-\frac{\beta}{T}}, \tag{52}$$

und zwar bedeutet dabei $k\beta$ den Unterschied der potentiellen Energie für ein Elektron, je nachdem es sich innerhalb des Körpers in den genannten Zwischenräumen oder außerhalb befindet. (Wenn auch diese Zwischenräume eine konstante potentielle Energie besitzen, so braucht diese doch nicht denselben Wert zu haben wie im Außenraum.) Nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz folgt dann für die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Grenzfläche von außen auftreffenden Elektronen

$$N\varepsilon . Q = T\left(\frac{\partial S_a}{\partial n} - \frac{\partial S_b}{\partial n}\right) = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_b}{\partial n} - \frac{\partial F_a}{\partial n}\right),$$

also nach Anm. 1 von S. 242

$$Q = \frac{T}{N\varepsilon}\frac{\partial(\mu_b - \mu_a)}{\partial T} = T\frac{\partial(\varphi_a - \varphi_b)}{\partial T}.$$

Mit der unter der Voraussetzung der Umkehrbarkeit schon von W. Thomson 1853 abgeleiteten Gleichung

$$Q = T\frac{dE}{dT}$$

verträgt sich dies nur, wenn die elektromotorische Kraft E der Thermokette allein auf der Temperaturabhängigkeit des Voltaschen Potentialsprunges zwischen den Metallen beruht, in den Metallen selbst aber kein Potentialgefälle besteht. Da nun besonders nach der Entdeckung von Benedicks (Ann. d. Phys. 55, 1 und 103, 1918) im homogenen, aber verschieden temperierten Metall sicher Potentialdifferenzen auftreten, stehen beide Gleichungen in Widerspruch; die Voraussetzung der Umkehrbarkeit ist damit unseres Erachtens widerlegt.

$$K \varrho_g T^{1/2} = K P T^{1/2} e^{-\frac{\beta}{T}} \quad \left(K = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{k}{2\pi m}},\ m = \text{Masse d. Elektrons}\right), \tag{53}$$

wo K zunächst eine universelle Konstante ist. Nach Versuchen von v. Baeyer, Richardson und Gehrts[1]) werden nun nicht alle auftreffenden Elektronen auch in den Körper aufgenommen, sondern zu einem erheblichen Teil zurückgeworfen. Wenn aber dieser Teil sich mit der Temperatur nicht erheblich verändert (Versuche darüber scheinen allerdings nicht vorzuliegen), so kann man den Ausdruck (53) für die Zahl der aufgenommenen Elektronen anwenden; nur ist K durch eine Materialkonstante K' zu ersetzen. Im Gleichgewicht muß die Zahl der in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit der Grenze herausgelassenen Elektronen dann ebenfalls durch (53) gegeben sein.

Entfernt aber nun ein starkes elektrisches Feld jedes herauskommende Elektron sofort, so ergibt sich aus (52) und (53) für den Sättigungsstrom die Richardsonsche Formel

$$i = A T^{1/2} e^{-\frac{\beta}{T}} \qquad (A = \varepsilon K' P). \tag{54}$$

Alle bisherigen Versuchsergebnisse lassen sich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler durch sie darstellen; doch sind diese Grenzen, wie mir Herr Wehnelt brieflich mitteilt, immer noch so weit, daß man den Exponenten $\frac{1}{2}$ von T auch durch 1 oder selbst 2 ersetzen könnte[2]).

Unsere Gleichung

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 T^{3/2} e^{\frac{\mu}{RT}} \tag{48'}$$

(vgl. (48)) läßt sich der Formel (52) anpassen, wenn man darin (vgl. (49))

$$\mu = \frac{\partial F_m}{\partial n} = -R(\beta + T(\gamma + \delta \log T)) \tag{55}$$

setzt; β, γ und δ sollen dabei von der Temperatur unabhängige Materialkonstanten sein. Denn sie geht dann über in

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 e^{-\gamma} T^{3/2 - \delta} e^{-\frac{\beta}{T}}. \tag{55a}$$

und hier ist der Faktor der Exponentialfunktion wie in (52) vom Material der Glühkathode abhängig. Will man genau dieselbe Form

1) O. v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96 u. 953, 1908; Phys. Zeitschr. **10**, 168, 1909; O. W. Richardson, Phil. Mag. **16**, 838, 1908; **18**, 694, 1909; Phys. Rev. **29**, 557, 1909; E. Gehrts, Ann. d. Phys. **36**, 995, 1911.

2) Dazu stimmt auch die Bemerkung von W. Schottky auf S. 178 oben seines schon erwähnten Berichtes im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **12**, 147, 1915.

wie (52) erzielen, so muß man $\delta = \frac{3}{2}$ setzen. Nach den allgemeinen Formeln

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S, \qquad U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{55b}$$

der Thermodynamik folgt aus (55)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_m}{\partial n} &= -\frac{\partial \mu}{\partial T} = R(\gamma + \delta(1 + \log T)), \\ \frac{\partial U_m}{\partial n} &= +\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T} = R(-\beta + \delta T). \end{aligned}\right| \tag{56}$$

S_m und U_m sind dabei die Entropie und die Energie der Glühelektrode. Der Wert $\frac{3}{2}$ für δ entspricht ganz der Vorstellung der freien Elektronen im Körper; denn ist deren Zahl von der Temperatur unabhängig, so liefern sie nach der klassischen Statistik den Beitrag $\frac{3}{2}nR$ zur spezifischen Wärme, also den Summanden $\frac{3}{2}nRT$ für die Energie und $\frac{3}{2}nR \cdot \log T$ für die Entropie. Wie zu erwarten war, können wir also hier bestätigen, daß Gleichung (52) aus der geschilderten Vorstellung folgt. Nur ist diese Vorstellung keineswegs sicher begründet, und der Exponent $\frac{1}{2}$ von T in (53) und erst recht der Exponent Null in (52) durch den Versuch so wenig festgelegt, daß man unmöglich etwas Genaues über den Wert von δ aussagen kann.

Nun ist aber nach allen Versuchen die Konstante β stets von der Größenordnung 10^4 Celsiusgrade; sie überwiegt jedenfalls weit den Summanden δT in (56). Die Konstante A der Richardsonschen Formel (54) schwankt zwischen verschiedenen Körpern um viele Zehnerpotenzen[1]; nach (55a) schließen wir daraus, daß γ mindestens in sehr vielen Fällen weit größer ist als δ. Dann führt also (56) zu dem Schluß, daß die Differentialquotienten $\frac{\partial U_m}{\partial n}$ und $\frac{\partial S_m}{\partial n}$, d. h. die Zunahme der Energie und der Entropie bei Zuführung eines Mols Elektronen, von der Temperatur (innerhalb des hier in Frage kommenden Bereiches) nicht merklich abhängen.

Es mag bemerkt werden, daß etwas Ähnliches von R. Lorenz, O. H. Weber und Fox bei der Elektrolyse geschmolzener Metallsalze

1) Vgl. bei Marx, Handbuch der Radiologie IV (Leipzig 1917) den Artikel „Glühelektroden" von O. W. Richardson; bes. Tabelle auf S. 470 und 480. Ferner W. Hüttemann, Ann. d. Phys. **52**, 816, 1917; I. Langmuir, Phys. Rev. **2**, 450, 1913; Phys. Zeitschr. **15**, 516, 1914.

beobachtet ist[1]. Die Änderung der freien Energie bei der Vereinigung von Blei und Chlor nach der Formel

$$Pb + Cl_2 = Pb\,Cl_2$$

und vielen gleichartigen Reaktionen hängt linear von der Temperatur ab; d. h. nach (55b): die Änderungen der Energie und der Entropie sind unabhängig von ihr. Diese Gesetze gelten über große Temperaturbereiche mit auffälliger Genauigkeit; die Versuche über den Sättigungsstrom der Glühelektronen scheinen sie mindestens als gute Näherungen auf die Zuführung von Elektronen zu den Metallen zu übertragen. Eine Folgerung daraus wäre, daß die Voltaschen Potentialdifferenzen zwischen Leitern erster Art bei hohen Temperaturen ebenfalls lineare Funktionen der Temperatur sein müssen.

Trotz der theoretischen Mängel der Richardsonschen Formel und unserer Vernachlässigung der Bildkraft, und trotzdem die Zahlenangaben über deren Konstanten A und β nicht nur von Autor zu Autor, sondern auch bei verschiedenen Versuchen desselben Autors noch erheblich schwanken, wollen wir doch mit den von Langmuir für Wolfram zuletzt angegebenen Werten[2]

$$A = 2{,}36 \cdot 10^7 \frac{\text{Ampère}}{\text{cm}^2 \cdot \text{grad}^{1/2}} \qquad \beta = 5{,}25 \cdot 10^4 \text{ grad}$$

eine Berechnung der Grenzdichte ϱ_g, der Ladung E für die Flächeneinheit (nach (38)), der Energie u pro Flächeneinheit (nach (40)), und der Oberflächenspannung σ (nach (42)) durchführen. Für ϱ_g benutzen wir die aus (53) unter der Voraussetzung, als hätte die Elektrodenfläche kein Reflexionsvermögen für die Elektronen, folgende Gleichung:

$$\varrho_g = i\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} = A\sqrt{\frac{2\pi m}{k}}\, e^{-\frac{\beta}{T}}.$$

Wollten wir dies noch berücksichtigen, so würden die Werte für ϱ_g und die anderen genannten Größen erhöht. Mit dem Wert $9 \cdot 10^{-28}$ g für die Elektronenmasse m und $1{,}34 \cdot 10^{-16}$ erg/grad für k finden wir:

---

1) Richard Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 241, 1899; Wallach-Festschrift 1909, S. 513; Oskar H. Weber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 305, 1899; R. Lorenz u. M. G. Fox, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 109 u. 121, 1908.

2) I. Langmuir, Phys. Zeitschr. **15**, 516, 1914.

T absolut	$-\varrho_g$	$-E$	$\frac{\varrho}{\varepsilon}$	$\frac{E}{\varepsilon}$ [1])	u	σ
	in elektrostat. Einh.		cm^{-3}	cm^{-2}	erg: cm^2	dyn: cm
2400°	1,4.10^2	0,12	3,1.10^{11}	2,6.10^8	2,1.10^{-4}	1,7.10^{-4}
2600°	7,8.10^2	0,30	1,6.10^{12}	6,3.10^8	5,5.10^{-4}	4,4.10^{-4}
3000°	1,4.10^4	1,53	3,0.10^{13}	3,2.10^9	2,6.10^{-3}	2,1.10^{-3}

In der Größenordnung werden diese Zahlen wohl stimmen. Auffällig ist der hohe Wert der elektrischen Feldstärke an der Grenzfläche, der in elektrostatischen Einheiten mit $4\pi \cdot E$ übereinstimmt; er beträgt

1,6 elektrost. Einh. = 470 Volt/cm bei 2400°
3,8 „ „ = 1140 „ „ 2600°
19,3 „ „ = 5780 „ „ 3000°

Die Oberflächenspannung bleibt trotzdem klein gegen die von Wasser (etwa 70 dyn/cm), und erst recht gegen die bei geschmolzenen Metallen, die einige Hundert dyn/cm beträgt.

Diese Angaben über die Feldstärke setzen uns nun in die Lage abzuschätzen, bis zu welchen Entfernungen von der Elektrodenfläche unsere Vernachlässigung der Bildkraft berechtigt ist. Wir finden aus der Bedingung (4′) (die übrigens bei Benutzung des elektrostatischen statt des Lorentzschen Maßsystems $\frac{\varepsilon^2}{4\nu^2} \ll \left|\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|$ zu schreiben ist), daß dieser Abstand selbst bei 3000° noch von der Größenordnung 10^{-5} cm ist. Es ergibt sich also die unbedingte Notwendigkeit, bei allen zahlenmäßigen Vergleichen mit Versuchsergebnissen die Bildkraft mit in Rücksicht zu ziehen. In dieser Beziehung bleibt die Theorie noch ergänzungsbedürftig.

§ 8. Der Einfluß von Gasen und des Strahlungsdrucks.

Bisher haben wir, um mit den einfachsten Verhältnissen zu tun zu haben, den Raum, der den Elektronen zur Verfügung steht, als vollkommen frei von allen materiellen Atomen angenommen. Da diese Bedingung gerade bei hohen Temperaturen infolge der Verdampfung der Elektroden schlecht einzuhalten ist, wollen wir hier erwägen, was an den bisherigen Überlegungen abzuändern ist, wenn sich ein ideales Gas im gleichen Raume befindet.

---

1) $\frac{\varrho_1}{\varepsilon}$ und $\frac{E}{\varepsilon}$ sind die Zahlen der Elektronen pro Volumeneinheit an Grenzfläche und pro Flächeneinheit der Elektrode.

Zunächst sieht man sofort, daß Gasatome (oder Moleküle), welche selbst keine Ladung tragen und auch die Elektronen nicht anlagern, alles unverändert lassen. Die Dielektrizitätskonstante, welche sie dem Raume verleihen, weicht in allen Fällen viel zu wenig von 1 ab, um einen erheblichen Einfluß auf das elektrische Feld zu gewinnen und der Druck, den sie auf die Elektrode ausüben, ist stets viel zu klein, um die Funktion μ in § 6, welche streng genommen freilich vom Druck abhängt, irgendwie merkbar zu beeinflussen. In den von Langmuir[1]) veröffentlichten Erfahrungen, denen zufolge Gase mit so geringer Elektronenaffinität wie Argon, Wasserstoff und Quecksilberdampf keinen Einfluß auf den Sättigungsstrom ausüben, kann man eine gewisse Bestätigung hierfür erblicken.

Können die Gasatome oder -molekeln sich je ein Elektron anlagern, so daß wir neben den Elektronen noch andere einwertige Ladungsträger haben, so ändert das auch noch nichts an der Differentialgleichung (4). Zwar setzt sich dann die räumliche Dichte ϱ zusammen aus den Anteilen dieser verschiedenen Träger, aber da für jeden von ihnen der Boltzmannsche Verteilungssatz

$$\varrho^{(1)} = \varrho_0^{(1)} e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}, \qquad \varrho^{(2)} = \varrho_0^{(2)} e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}} \ldots$$

gilt, bleibt der linken Seite dieser Differentialgleichung doch die alte Form $\varrho_0 e^{-\alpha\varphi}$. Infolgedessen bleiben unverändert alle Ausführungen des Kapitels I, in welchem es sich nur um die Integration der Differentialgleichung handelte; es bleibt auch unverändert die Berechnung der Energie, Gesamtladung und Oberflächenspannung nach § 5; denn in ihm spielt wohl die kinetische Energie der Träger eine Rolle, nicht aber ihre Masse, und nach dem Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie stimmen sie in jener alle überein. Hingegen bedarf die Thermodynamik der geladenen Oberflächenschicht in diesem Fall einer Abänderung; es muß dann das Gleichgewicht der Elektronen nicht nur gegen die Glühelektrode, sondern auch gegen die neutralen und gegen die geladenen Gasmolekeln untersucht werden. Grundsätzliche Schwierigkeiten dürfte diese Untersuchung nicht bieten. Qualitativ dürfte ihr Ergebnis sein, daß die gesamte elektrische Ladung pro Flächeneinheit verstärkt wird[2]).

Treten hingegen neben den Elektronen und den einwertigen nega-

---

1) I. Langmuir, Phys. Zeitschr. 15, 516, 1914.

2) Selbstverständlich setzen wir dabei voraus, daß das Gas nicht die Elektrode verändert.

tiven Trägern auch positive Träger oder mehrfach geladene negative auf, so tritt an die Stelle der Differentialgleichung (4) eine weniger einfache, so daß alle Ergebnisse dieser Arbeit der Änderung bedürfen. Ist freilich die Zahl der positiven Träger sehr gering gegen die der Elektronen, so sammeln sich die ersteren alle an den Orten kleinsten Potentials und die Elektronen können ungestört die oben betrachteten Oberflächenschichten bilden. Sind andererseits nur negative Träger, aber von verschiedener Ladung, vorhanden, so werden diese sich auch an den Glühelektroden in Oberflächenschichten sammeln, nur daß sich die Verteilung über diese Schicht nicht einfach aus unseren Formeln entnehmen läßt.

Weiterhin müssen wir den bisher nicht berücksichtigten Einfluß der Wärmestrahlung auf das Elektronengleichgewicht untersuchen, da doch alle Glühelektroden solche entsenden. Das ist freilich sehr einfach für alle Gleichgewichte in Räumen, die auf allen Seiten von Glühelektroden umgeben sind. Denn da wir stets allen Glühelektroden die gleiche Temperatur zugeschrieben haben, haben wir dann die allseitig gleiche Hohlraumstrahlung, welche als thermodynamischer Gleichgewichtszustand die Gültigkeit des Boltzmannschen Verteilungssatzes (2) nicht beeinträchtigt; infolgedessen gilt auch die Differentialgleichung (4) ohne Veränderung. In den anderen Fällen aber, in welchen auch kalte Elektroden niedrigen Potentiales auftreten, in welchem also im allgemeinen kein Strahlungsgleichgewicht herrscht, bedarf es einer genaueren Untersuchung. Dürften wir diesen kalten Elektroden das optische Spiegelungsvermögen 1 zuschreiben, so kämen wir allerdings sofort wiederum auf die Hohlraumstrahlung. Da das meist nicht erlaubt sein wird, hängt die Strahlung noch in weitestem Maße von den optischen Eigenschaften der heißen sowohl wie der kalten Elektroden ab, um die es sich in dem betrachteten Falle handelt. Eine Berechnung des Strahlungseinflusses auf die Gleichgewichte ist daher ohne solche Annahme nicht durchzuführen. Aber zur Schätzung der Größenordnung wird es genügen, wenn wir den Fall a von § 2 (eine ebene Glühelektrode und eine ebene kalte Elektrode, beide zu einander parallel) unter der Voraussetzung betrachten, daß die beiden Elektronen sich wie schwarze Körper verhalten und die kalte sich im absoluten Nullpunkt der Temperatur befindet. Der Strahlungsdruck ist aus Gründen der Symmetrie dann parallel zum Lote der Elektroden; alle Strahlungsrichtungen, welche einen positiven Beitrag zu ihm liefern, sind mit der größten bei der Temperatur der Glühelektroden möglichen Intensität vertreten, während alle, die einen negativen Beitrag liefern müßten,

fortfallen. Wir haben also hier die denkbar günstigsten Bedingungen für diesen Druck und werden so eine obere Grenze für ihn finden.

Zur Vorbereitung nehmen wir an, eine ebene, geradlinig polarisierte Welle schreite in der positiven z-Richtung vorwärts. Ihre in der x-Richtung schwingende elektrische Feldstärke $A \cos \nu t$ zwingt ein freies Elektron zu Bewegungen in derselben Richtung, welche der Differentialgleichung

$$m\ddot{x} - \frac{\varepsilon^2}{6\pi c^3}\dddot{x} = A\varepsilon \cos \nu t$$

gehorchen [1]). Auf dem üblichen Wege findet man daraus:

$$x = -\frac{A\varepsilon \cos(\nu t + \vartheta)}{m\nu^3 \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}}, \quad \text{wo } \operatorname{tg} \vartheta = \frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}.$$

Infolge der Geschwindigkeit

$$\dot{x} = \frac{A\varepsilon \sin(\nu t + \vartheta)}{m\nu \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}}$$

übt nun aber die magnetische Feldstärke der Welle, $\mathfrak{H}_y = A \cos \nu t$, eine Kraft in der positiven z-Richtung auf das Elektron aus, welche für den Zeitpunkt t den Betrag

$$\frac{\varepsilon}{c}\dot{x}\mathfrak{H}_y = \frac{A^2\varepsilon^2 \sin(\nu t + \vartheta)\cos \nu t}{m\nu c \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}}$$

hat, im Zeitmittel also gleich

$$\frac{\varepsilon}{c}\overline{\dot{x}\mathfrak{H}_y} = \frac{A^2\varepsilon^2 \sin \vartheta}{2m\nu c \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}} = \frac{A^2\varepsilon^4}{12\pi m^2 c^4 \left(1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}$$

ist. Dies ist der Strahlungsdruck auf das Elektron. A^2 ist dabei die Energiedichte.

Der geradlinig polarisierten Strahlung, welche mit der spezifischen Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ und dem Spektralbereich $d\nu$ aus dem körperlichen Winkel

---

1) Das Dämpfungsglied $\frac{\varepsilon^2}{6\pi c^3}\dddot{x}$ ist unter der Voraussetzung einer gegen c kleinen Geschwindigkeit berechnet. Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität II. (Dritte Aufl. Leipzig und Berlin 1914, S. 111, Formel 87.) M. Laue, Ann. d. Phys. 28, 436, 1909.

$d\Omega$ auf ein Elektron fällt, entspricht die Energiedichte $\frac{\mathfrak{K}_\nu d\nu d\Omega}{c}$, nach der vorhergehenden Gleichung also der Druck

$$\frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu d\Omega}{12\pi m^2 c^5 \left(1+\left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}.$$

Bildet $d\Omega$ mit dem Lote der Glühelektrode den Winkel ψ, so hat dieser nach der Lotrichtung die Komponente

$$\frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu d\Omega \cos\psi}{12\pi m^2 c^5 \left(1+\left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)} = \frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, d\chi}{12\pi m^2 c^5 \left(1+\left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}.$$

Nun trifft in dem behandelten Beispiel auf das Elektron Strahlung von der gleichen Intensität aus allen Richtungen einer Halbkugel; die entsprechende Integration an dem letzten Ausdruck liefert diese für die gesamte aus dem Spektralbereich $d\nu$ stammende Kraft, die es in der Richtung des Lotes von der Glühelektrode fortzutreiben strebt:

$$\frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu}{6\pi m^2 c^5 \left(1+\left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)} \int_0^{2\pi} d\chi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\psi \cos\psi \, d\psi =$$

$$= \frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu}{6 m^2 c^5 \left(1+\left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}.$$

Dabei haben wir sogleich den Faktor 2 hinzugefügt, um der Unpolarisiertheit der Wärmestrahlung Rechnung zu tragen.

Nun ist noch über das ganze optische Spektrum zu integrieren; für alle dabei in Betracht kommenden Schwingungszahlen ist $\left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2$ gegen 1 zu vernachlässigen. Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist aber

$$\int_0^\infty \mathfrak{K}_\nu d\nu = \frac{c}{8\pi} a \cdot T^4, \quad \text{wo} \quad a = 7{,}3 \cdot 10^{-15} \text{ gr. cm}^{-1} \text{ sec}^{-3} \text{ grad}^{-4}.$$

Der Druck der gesamten Hohlraumstrahlung beträgt also

$$\frac{\varepsilon^4 a T^4}{48\pi m^2 c^4}.$$

Setzen wir hierin

$$\varepsilon = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{4\pi}\ \mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{sec}^{-1},$$
$$m = 9 \cdot 10^{-28}\ \mathrm{gr.},$$
$$c = 3 \cdot 10^{10}\ \mathrm{cm\ sec}^{-1},$$

so finden wir für den Druck

$$6{,}2 \cdot 10^{-40} \cdot T^4\ \mathrm{dyn.}$$

Für $T = 3000^0$ ergibt das $5 \cdot 10^{-26}$ dyn. Nach § 7 ist aber bei der gleichen Temperatur die elektrische Feldstärke an einer Wolframelektrode etwa gleich 20 elektrostatischen Einheiten; ein Elektron erfährt also von ihr eine Kraft von 10^{-8} dyn. Nun ist dies freilich die größte in Elektronenschicht vorkommende Feldstärke; aber in den Teilen der Schicht, in welchen die Energie, die Oberflächenspannung der Hauptsache nach sitzt, ist die Feldstärke doch immer noch von ähnlicher Größenordnung. Der Strahlungsdruck ist also selbst unter diesen für ihn günstigsten Verhältnissen gegenüber den elektrischen Kräften vollkommen zu vernachlässigen. Und mit wachsender Temperatur wird er im Vergleich zu letzteren immer geringer; denn der Druck wächst wie T^4, die elektrische Feldstärke nach § 6 aber wegen der Exponentialfunktion in den Gleichungen (48) in weit höherem Maße.

Zusammenfassung.

Als wesentlichstes Ergebnis der vorliegenden Untersuchung betrachten wir, daß die Glühelektronen im Gleichgewichtszustand eine den Glühelektroden anliegende Schicht bilden; diese Schicht hat bei nicht zu starken äußeren Einwirkungen eine das Elektrodenmaterial und die Temperatur kennzeichnende Energie, Entropie und Ladung pro Flächeneinheit und eine negative Oberflächenspannung, welche bei gekrümmten Oberflächen einen negativen Kapillardruck zur Folge hat. Die Grenzdichte an einer Glühelektrode — und damit Ladung, Energie und Entropie — ist als Funktion der Temperatur durch die Stellung der Elektrode in der Voltaschen Spannungsreihe und eine universelle Konstante, die chemische Konstante der Elektronenschichten, bestimmt; die betreffende Formel stimmt mit der Richardsonschen Gleichung, soweit sich das jetzt beurteilen läßt, überein.

Diese Anhäufung längs der Oberflächen zeigt besonders deutlich Satz II aus § 1, demzufolge bei einer gleichmäßigen Vergrößerung aller Abmessungen eines gleichtemperierten Hohlraumes die Elektronendichte im Innern immer mehr sinkt, während sie an den Grenzflächen natürlich erhalten bleibt. Daß sie sich mit wachsender Temperatur immer stärker

ausprägt, zeigt Satz I desselben Paragraphen im Vergleich mit den Ergebnissen von § 6. Denn nach diesem Satz wächst die Elektronendichte bei hinreichend hoher Temperatur im Innern nur proportional zur Temperatur, an den Grenzflächen aber in der raschen Art, die wir vom Sättigungsstrom her kennen. Die Berücksichtigung der hier vernachlässigten Bildkraft kann, wie der Vergleich mit der in der Einleitung angeführten Arbeit von Debye zeigt, diese Bildung von Oberflächenschichten nur noch verstärken.

In der Literatur ist viel von einem Elektronengase die Rede, das den idealen Gasgesetzen gehorchen soll. So lange Elektronen mit einer Glühelektrode in thermodynamischem Gleichgewicht stehen, nähern sie sich nach diesem Ergebnis keineswegs mit wachsender Temperatur diesem Zustande. Dennoch hat jene Vorstellung ihre gute Berechtigung, sowie man sie auf Elektronenschichten von konstanter Elektronenzahl beschränkt; das wird die sogleich nachfolgende Untersuchung zeigen. So lange aber die Verbindung mit einer Elektrode besteht, liefert diese mit wachsender Temperatur immer mehr Elektronen, so daß diese Bedingung nicht besteht.

Über die Auffassung, daß sich in den Metallen die Leitungselektronen wie ein Gas verhalten, ist damit natürlich nichts ausgesagt. Allein die positiven Ladungen der Atome schaffen hier ganz andere Verhältnisse.

Für die sorgfältig zahlenmäßig berechneten Figuren dieser Arbeit möchte ich meinem Freunde Dr. M. Linnemann in Würzburg auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, 1. Juli 1918.

(Eingegangen 2. Juli 1918.)

Die Entropiekonstante der Glühelektronen.

Von M. v. Laue.

Einleitung.

Kürzlich [1]) haben wir das thermodynamische Gleichgewicht zwischen heißen, metallisch leitenden Körpern und den von ihnen entsandten Elektronen so weit untersucht, daß wir für die elektrische Dichte der Elektronenwolke unmittelbar an einem solchen Körper, die Grenzdichte ϱ_g, das Gesetz [2]) aufstellen konnten:

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 T^{3/2} e^{\frac{\mu}{RT}}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet $\varepsilon = 4{,}76 \cdot 10^{-10} \sqrt{4\pi}$ g$^{1/2}$ cm$^{3/2}$ sec^{-1}) die elektrische Ladung eines Elektrons, N ($= 6{,}08 \cdot 10^{23}$) die Zahl der Moleküle im Mol, R ($= 8{,}31 \cdot 10^7$ g cm^2 sec^{-2} grad^{-1}) die Gaskonstante, μ die dort in § 5 definierte Elektronenaffinität des Körpers; die universelle Konstante C aber hängt mit der Entropiekonstanten der Elektronen aufs engste zusammen. Denn die Entropie einer die Oberfläche O der Elektrode bedeckenden Elektronenschicht aus n Molen von Elektronen ist nach Gleichung (50) daselbst bei der Temperatur T

$$S = n R \left\{ \tfrac{5}{2} \log T + 2 \log \frac{O}{n} + 2 \log C + \tfrac{9}{2} \right\}; \tag{2}$$

$2 \log C + 9/2$ ist also als Entropiekonstante zu bezeichnen. Wir setzen uns hier das Ziel, den Wert dieser Konstanten theoretisch zu ermitteln.

Wir wollen sogleich daran erinnern, daß unsere Formeln nur unter Vernachläßigung der Bildkraft abgeleitet sind und deswegen nur Näherungen für hinreichend hohe, dem einschlägigen Versuch vielleicht bisher nicht zugängliche Temperaturen darstellen. Genauer gesagt kommt es dabei nicht auf die Temperatur, sondern auf die an der Begrenzung der Elektronenschar herrschende Feldstärke an, die aber, wenn eine Glühelektrode diese Begrenzung bildet, mit wachsender Temperatur zunimmt. Im folgenden heben wir diese Verbindung mit einer Elektrode auf; es kommt dann lediglich darauf an, daß die Gesamtzahl der Elektronen hinreichend groß ist, da nur von ihr die Feldstärke an der Begrenzung abhängt.

---

1) Siehe die vorhergehende Arbeit.

2) Ebenda Gleichung (48).

§ 1. Der Gedankengang.

Wir geben zunächst eine Übersicht über den einzuschlagenden Weg. In der vorangehenden Veröffentlichung haben wir die Elektronen stets in Verbindung mit glühenden Leitern betrachtet. Sie bilden dann Oberflächenschichten auf diesen, welche, wenigstens bei nicht zu starken äußeren Einwirkungen, in allen Eigenschaften vollständig durch die Temperatur und die Elektronenaffinität des anliegenden Leiters bedingt sind. Diese Ansammlung prägt sich mit wachsender Temperatur immer stärker aus. Gleichzeitig aber steigt die Zahl der Elektronen außerhalb der Körper in sehr starker, dem Anwachsen des Sättigungsstromes aus dem Körper ähnlicher Weise; denn für die Zahl n der Elektronenmole auf der Fläche O gilt die Formel [1]):

$$n = C \cdot O \cdot T^{5/4} e^{-\frac{\mu}{2RT}}. \tag{3}$$

Jetzt betrachten wir im Gegensatz hierzu das thermodynamische Gleichgewicht einer Elektronenschar innerhalb eines nichtleitenden Gefäßes, das aber zum Schutz gegen elektrische Einflüsse von außen selbst wieder in einer leitenden Hülle stecken soll. Der nichtleitende Teil dieser Wandung soll überall von gleicher und so geringer Dicke sein, daß die in ihm steckende elektrische Energie gegen die sonst auftretende vernachlässigt werden kann, ferner geben wir ihr die Dielektrizitätskonstante 1. Das hat die für die spätere Berechnung wichtige Folge, daß die Wandung nirgends eine tangentielle Kraftwirkung von den Elektronen und ihrem elektrischen Felde erfährt. Außerdem verändert dann die nichtleitende Zwischenschicht nicht die Bildkraft, welche ein Elektron zum Leiter hinzieht; also bleibt die Verteilung der Elektronen in der Schicht auch dann noch dieselbe, wie an einer unbedeckten Elektrode, wenn man, wie es ja später geschehen muß, die Bildkraft berücksichtigt. Dies Gefäß soll die Temperatur der Elektronenschar haben. Ob diese Bedingung für ein stabiles Gleichgewicht zwischen dieser Schar und der nichtleitenden Wandung ausreicht, läßt sich zurzeit wohl nicht beurteilen. Aber auch wenn der Zustand, den wir hier betrachten, instabil sein sollte, wird die Gültigkeit der folgenden Betrachtung nicht beeinträchtigt. Der Zweck, den wir mit der nichtleitenden Zwischenschicht verfolgen, besteht in der Verhinderung des Elektronenaustauschs zwischen Elektronenschar und Elektrode; in ersterer soll die Zahl der Elektronen unveränderlich sein.

1) Vgl. die Formeln (45) und (47) der vorhergehenden Arbeit.

Unter diesen Umständen, also unter der Voraussetzung unveränderlicher Elektronenzahl, läßt sich aus den früheren Lösungen der Differentialgleichung

$$\Delta\varphi = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi}, \left(\alpha = \frac{\varepsilon}{kT}\right), \tag{4}$$

welche diese Gleichgewichte beherrscht, folgender Satz beweisen: Während bei niedrigeren Temperaturen die Elektronen sich in Oberflächenschichten längs der Wände anhäufen, verteilen sie sich mit steigender Temperatur immer gleichmäßiger über das Gefäßinnere; sie nähern sich dabei mehr und mehr dem Zustande eines idealen Gases; so wird auch ihre Entropie schließlich

$$S = nR\left(\tfrac{3}{2}\log T + \log\frac{V}{n} + s_0\right), \tag{5}$$

wo V das Volumen des Gefäßes bedeutet. Mit der durchaus notwendigen Beschränkung auf diesen Grenzzustand übernehmen wir nun von Nernst [1]) die Hypothese: Die Entropiekonstante der Elektronenschar berechnet sich wie die eines einatomigen idealen Gases aus der Atommasse m, dem Boltzmannschen k und dem Planckschen h nach der Formel:

$$s_0 = \tfrac{5}{2} - \log R + \log\frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}, \tag{6}$$

nur daß hier für m die Masse des Elektrons zu setzen ist [2]). Wenn wir

1) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, S 154.

2) In den Bezeichnungen der Vorl. über Thermodynamik von M. Planck ist die Entropie eines Gases: (vgl. Formel 263)

$$S = n\left(C_v \log T + R\log\frac{V}{n} - R\log R + k\right) = n\left(C_p \log T - R\log p + k\right);$$

ferner ist nach Formel 266) und 267)

$$W = n(C_p T + b),\ \Phi = S - \frac{W}{T} = n\left(C_p \log T - R\log p + a - \frac{b}{T}\right).$$

Daraus ergibt sich für die Konstante s_0 in Gleichung (6) des Textes

$$R s_0 = k - R\log R = a + C_p - R\log R$$

Nach Gleichung 271) bei Planck, hat die Dampfdruckkurve die Gleichung:

$$R\log p = C_p \log T - \frac{r}{T} + a$$

a/R ist somit die chemische Konstante (nach Nernsts Bezeichnung), für welche O. Sackur (Ann. d. Phys. 40, 67, 1913), H. Tetrode (Ann. d. Phys. 38, 434, 1912 u. 39, 255, 1912), O. Stern (Phys. Zeitschr. 14, 629, 1913) u. M. Planck, Wolfskehlvortrag, Göttingen. 1918 (soll in der Phys. Zeitschr. erscheinen) den Wert $i = \log\left[\frac{1}{h^3}(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}\right]$ für einatomige Gase ableiten. Mit $C_p = {}^5/_2 R$ ergibt sich daraus Gl. (6).

sodann die allgemeine Formel für die Entropie der Elektronen aufstellen, welche die Gleichungen (2) und (5) als entgegengesetzte Grenzfälle enthält und die Verbindung zwischen ihnen herstellt, so erhalten wir eine Beziehung zwischen den additiven Konstanten dieser beiden Gleichungen und können so C auf s_0 und damit nach (6) auf das elementare Wirkungsquantum h zurückführen.

Diese Hypothese selbst läßt sich aber sehr sicher aus der Quantentheorie begründen. Zwar verbleibt der Elektronenschar im Gegensatz zu einem idealen Gase immer eine gewisse potentielle Energie elektrischer Art. Aber bei steigender Temperatur wird diese im Verhältnis zur kinetischen immer kleiner. Die Bewegungen der Elektronen nähern sich damit mehr und mehr denen von Gasatomen, und wir können in den Berechnungen der Quantentheorie immer mehr die potentielle Energie vernachlässigen. Bei hinreichend hoher Temperatur läßt sich z. B. die Entropieberechnung von Tetrode und Planck[1]) unmittelbar vom idealen Gas auf die Elektronenschar übertragen.

§ 2. Die mathematische Durchführung.

Wir geben dem geschilderten Gefäße der Elektronenschar die Gestalt eines Kreiszylinders, dessen Erzeugende zu den Grundflächen senkrecht stehen, dessen Grundflächen den Radius r und jede den Inhalt $O = \pi \cdot r^2$ haben; die Höhe bezeichnen wir mit $2l$. Wir nehmen r als sehr groß gegen l an. Von den aus der Annahme herrührenden Vernachlässigungen wollen wir dauernden Gebrauch machen.

Die Elektronenverteilung in den vom Zylindermantel hinreichend weit entfernten Teilen des Gefäßes können wir durch die Lösung der Differentialgleichung (4) darstellen, welche wir in § 2 der vorhergehenden Arbeit unter Nr. b (Gleichung (9)) kennen gelernt haben. Setzen wir dort die Integrationskonstanten

$$x_0 = \frac{\pi}{2}, \quad K = -\frac{2\varkappa}{\alpha} \quad (\varkappa > 0),$$

so finden wir, wenn wir noch des weiteren

$$-\frac{\pi}{2\varkappa} < x < \frac{\pi}{2\varkappa}, \text{ also } \cos(\varkappa x) > 0 \tag{7}$$

annehmen:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left(\frac{\alpha\,\varrho_0}{2\varkappa^2}\right) + 2\log\cos(\varkappa x)\right\}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{2\varkappa}{\alpha}\operatorname{tg}(\varkappa x),$$
$$\varrho = \frac{2\varkappa^2}{(\alpha\cos^2\varkappa x)}. \tag{8}$$

1) Siehe die vorhergehende Anm.

Wir wollen nun ferner die naheliegende Voraussetzung einführen, daß die Mittelebene des Gefäßes für die Elektronenverteilung eine Symmetrieebene ist. Ob auch unsymmetrische Verteilungen möglich wären, bleibe dahingestellt; sofern beide Grundflächen aus dem gleichen Stoff sind, ist die Symmetrie jedenfalls möglich. Dann haben wir, um die Formeln (7) dem anzupassen, der Mittelebene die Gleichung $x = 0$ zu geben, so daß die Grundflächen des Gefäßes die Gleichungen $x = +l$ und $x = -l$ erhalten. Die Integrationskonstante $\varkappa$ bestimmt sich unter dieser Annahme folgendermaßen: Es sollen $2n$ Elektronenmole mit der Gesamtladung $2nN\varepsilon$ im Gefäß sein. Also muß für die elektrischen Feldstärken an den Grundflächen gelten:

$$O\left[\left(\frac{d\varphi}{d\varkappa}\right)_{-l} - \left(\frac{d\varphi}{d\varkappa}\right)_{+l}\right] = 2nN\varepsilon.$$

Hierin liegt eine Vernachlässigung des Zylindermantels; ihre Berechtigung zeigt die Bemerkung, daß dessen zu rl proportionale Fläche klein ist gegen die zu r^2 proportionalen Grundflächen. Daraus aber folgt nach (8) in Rücksicht auf (4) und die Beziehung

$$R = kN$$

die Bestimmungsgleichung für $\varkappa$ als Funktion von T, O und l:

$$\varkappa \operatorname{tg}(\varkappa l) = \frac{nN^2\varepsilon^2}{2ROT} \tag{9}$$

Aus ihren unendlich vielen Wurzeln wird durch die Ungleichung (7) die kleinste positive als die hier passende ausgesondert.

Die elektrische Energie, welche zwischen der Mittelebene und der Grundfläche $x = +l$ liegt, beträgt nach (8) und (9):

$$U_e = \tfrac{1}{2} O \int_0^l \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = \frac{2\varkappa^2}{a^2} O \int_0^l \operatorname{tg}^2(\varkappa x)\, dx = \frac{2\varkappa}{a^2}\left[\operatorname{tg}(\varkappa l) - \varkappa l\right] O$$

$$= nRT - \frac{2\varkappa^2R^2T^2Ol}{(N\varepsilon)^2}. \tag{9a}$$

Die elektrische Energie der dem Zylindermantel anliegenden Teile des Gefäßes ist hierbei vernachlässigt. Da diese Teile zu rl, hingegen die Grundflächen und das Volumen zu r^2 proportional sind, ist diese Vernachlässigung nach unserer Voraussetzung eines sehr großen Verhältnisses r/l berechtigt. Im gleichen Raume liegt die kinetische Energie

$$U_m = \tfrac{3}{2} nRT \tag{9b}$$

und die Gesamtenergie

$$U = \tfrac{5}{2} nRT - \frac{2\varkappa^2R^2T^2Ol}{(N\varepsilon)^2}. \tag{10}$$

Die Grundfläche $x = + l$ erfährt einen senkrechten Druck vom Betrage

$$p = \left[\frac{\varrho}{\alpha} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\,\varphi}{d\,x}\right)^2\right]_{x=+l} = \frac{2\,\varkappa^2}{\alpha^2} = \frac{2\,\varkappa^2 R^2 T^2}{(N\varepsilon)^2}\,; \tag{11}$$

er setzt sich nämlich, wie in § 5 der vorhergehenden Arbeit, aus dem Molekulardruck $\frac{\varrho}{\varepsilon}\,k\,T = \frac{\varrho}{\alpha}$ der Elektronen und dem elektrischen Zuge $\frac{1}{2}\left(\frac{d\,\varphi}{d\,x}\right)^2$ längs der Kraftlinien zusammen. In der Nähe des Randes kann Gleichung (11) natürlich keine Gültigkeit beanspruchen, da dort die Lösung (8) der Differentialgleichung nicht gilt. Aber die Randteile der Grundfläche sind in ihrer Größe bei unveränderlichem l proportional zu r, die ganze Fläche dagegen zu r^2, so daß wir bei hinreichend großem r auf die Randteile keine Rücksicht zu nehmen brauchen, wenn wir die vom Druck bei einer Veränderung der Gefäßhöhe $2\,l$ geleistete Arbeit berechnen wollen. Und das ist hier unser einziger Zweck. Senkrecht zu den Kraftlinien addieren sich der Molekulardruck und der elektrische Druck $\frac{1}{2}\left(\frac{d\,\varphi}{d\,x}\right)^2$ zu einer negativen Oberflächenspannung vom Gesamtbetrage:

$$\sigma = \int_0^l \left[\frac{\varrho}{\alpha} + \frac{1}{2}\left(\frac{d\,\varphi}{d\,x}\right)^2\right] d\,x = -\frac{1}{\alpha}\left(\frac{d\,\varphi}{d\,x}\right)_l + \frac{1}{2}\int_0^l \left(\frac{d\,\varphi}{d\,x}\right)^2 d\,x$$

$$= \frac{2\,n\,R\,T}{O} - \frac{2\,\varkappa^2 R^2 T^2\, l}{(N\varepsilon^2)} \tag{12}$$

(vgl. (8), (9) und (9a).)

Wenn das Gefäß dauernd die Gestalt eines Kreiszylinders behalten soll, können wir nichts an ihm ändern als den Radius r der Grundkreise und die Höhe $2\,l$. Letztere denken wir uns (was sachlich nichts ausmacht) so verändert, daß wir beide Grundkreise um dieselbe Strecke, nur in entgegengesetzter Richtung, verschieben. Die Arbeit, welche die eine Hälfte der Elektronenschar leistet, auf welche sich die Energieformel (10) bezieht, nämlich die zwischen $x = 0$ und $x = + l$, ist dann $\sigma\,d\,O + p\,O\,d\,l$.

Fortgelassen haben wir hierbei die Arbeit, welche die Oberflächenspannung längs des Zylindermantels bei einer Veränderung der Zylinderhöhe $2\,l$ leistet. Das ist berechtigt; denn sie ist zu $r\,d\,l$ proportional, der in Rechnung gezogene Summand mit $d\,l$ aber zu r^2. Man könnte im ersten Augenblick hier vielleicht die Arbeit des auf dem Zylinder-

mantel senkrechten Druckes bei einer Zunahme von r vermissen. Aber gerade diese Arbeit ist es, die der Term $\sigma d O$ angibt. Die Oberflächenspannung σ hat ja an der ebenen Grundfläche O gar keine Gelegenheit zu Kraftwirkungen und zu Arbeitsleistungen; sie äußert sich lediglich in dem Druck senkrecht zum Mantel.

(Man übersieht dies am besten nach einem Satz, der in der Relativitätstheorie eine gewisse Rolle spielt, aber unabhängig von dieser Theorie gilt; er lautet: In einem vollständigen statischen System, d. h. einem System, welches, ohne mit äußeren Körpern in Verbindung zu stehen, im statischen Gleichgewicht ist, ist das Volumenintegral über den Spannungstensor $\mathfrak{p}$, erstreckt über den ganzen Raum des Systems, also $\int \mathfrak{p}\, d V$ gleich Null[1]). Wir benutzen das schon in (8) zugrunde gelegte Koordinatensystem und berechnen $\int \mathfrak{p}_{yy}\, d V$ und $\int \mathfrak{p}_{zz}\, d V$ für das aus der Elektronenschar und dem Gefäß bestehende vollständige statische System. Integrieren wir über das Gefäßinnere, so spielen dabei die dem Zylindermantel anliegenden Teile wie bei der Auswertung der Energie keine Rolle und wir können für beide Integrale den Wert $2 \sigma O$ angeben, da $\sigma = \int_0^l \mathfrak{p}_{yy}\, dx = \int_0^l \mathfrak{p}_{zz}\, dx$ ist. Dieser positive Wert muß ausgeglichen werden durch einen gleich großen negativen. Der kann nur von der Integration über die Wandungen herrühren, welche die Grundflächen O bilden; in diesen muß also ein Spannungszustand herrschen, für den $\int \mathfrak{p}_{yy}\, dx$ und $\int \mathfrak{p}_{zz}\, dx$, erstreckt über die Wanddicke, gleich $-\sigma$ ist. Daher muß das Flächenstück des Zylindermantels, welches dem Linienelement $d s$ des Umfangs von O entspricht, die Kraft $2 \sigma d s$ von der Elektronenschar in der Richtung seines Lotes nach außen erfahren. Die Arbeit aller dieser Kräfte, wenn r um dr wächst, ist aber $2 \sigma \cdot 2 \pi r\, d r = 2 \sigma d O$. Oben haben wir die Arbeit nur für die eine Hälfte der Elektronen angegeben; sie ist also gleich dem oben angesetzten Summanden $\sigma d O$.)

Infolgedessen ist die Entropie dieser einen Hälfte der Elektronen gegeben durch die Differentialgleichung

$$d S = \frac{d U + \sigma d O + p\, O d l}{T}. \tag{13}$$

1) M. Laue, Das Relativitätsprinzip, 2. Aufl. Braunschweig 1913, § 33. Vgl. auch M. Laue, Ann. d. Phys. **35**, 524, 1911, § 5.

Wir haben schon oben T, O und l als die die Größe $\varkappa$ bestimmenden Veränderlichen betrachtet. Wollen wir auch S als Funktion von ihnen berechnen, so haben wir in (13) nach (10) zu setzen:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{2} n R - \frac{2 R^2 O l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 T^2)}{\partial T} \tag{14}$$

$$\frac{\partial U}{\partial O} = - \frac{2 R^2 T^2 l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 O)}{\partial O} \tag{15}$$

$$\frac{\partial U}{\partial l} = - \frac{2 R^2 T^2 O}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 l)}{\partial l} \tag{16}$$

In Hinblick auf (11) und (12) finden wir so:

$$d S = \frac{1}{T} \left\{ \left[\frac{5}{2} n R - \frac{2 R^2 O l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 T^2)}{\partial T} \right] d T \right.$$

$$\left. + \left[\frac{2 n R}{O} - \frac{2 R^2 T l}{(N\varepsilon)^2} \left(\varkappa^2 + \frac{\partial (\varkappa^2 O)}{\partial O} \right) \right] d O - \frac{2 R^2 T O l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2)}{\partial l} d l \right\}. \tag{17}$$

Zur Integration führen wir statt $\varkappa$ die Größe

$$\varkappa l = K \tag{18}$$

ein, die wir als Funktion von

$$v = \frac{2 R}{n (N\varepsilon)^2} \frac{O T}{l} \tag{19}$$

auffassen können; denn nach (9) ist

$$K \operatorname{tg} K = \frac{1}{v}. \tag{20}$$

Die Integration ergibt dann, indem wir die Integrationskonstante A nennen:

$$S = n R \left\{ \tfrac{5}{2} \log T + 2 \log \frac{O}{n} - \left(K^2 v + \int_0^v K^2 d v \right) + A \right\}. \tag{21}$$

$K^2 v$ und $\int_0^v K^2 d v$ sind hier nach (20) Funktionen von v und damit nach (19) Funktionen von O, T und l. S ist also durch (21) als Funktion von O, T und l bestimmt.

Beweis: Nach (21) ist unter Berücksichtigung von (19)

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \tfrac{5}{2} \frac{n R}{T} - 2 n R \left(K^2 + v K \frac{d K}{d v} \right) \frac{\partial v}{\partial T} = \tfrac{5}{2} \frac{n R}{T} - \frac{4 R^2}{(N\varepsilon)^2} \frac{O}{l} \left(K^2 + v K \frac{d K}{d v} \right). \tag{22}$$

Andererseits ist

$$- \frac{2 R^2 O l}{(N\varepsilon)^2 T} \frac{\partial (\varkappa^2 T^2)}{\partial T} = - \frac{4 R^2 O}{(N\varepsilon)^2 l} \left(K^2 + T K \frac{d K}{d v} \frac{\partial v}{\partial T} \right)$$

$$= - \frac{4 R^2 O}{(N\varepsilon)^2 l} \left(K^2 + v K \frac{d K}{d v} \right);$$

denn es ist $T\frac{\partial v}{\partial T}=v$. Also stimmt der Wert $\frac{\partial S}{\partial T}$ nach (22) mit dem **Faktor** von dT in Gleichung (17) überein.

Nach (21) ist ferner

$$\frac{\partial S}{\partial O}=\frac{2nR}{O}-2nR\left(K^2+vK\frac{dK}{dv}\right)\frac{\partial v}{\partial O}$$
$$=\frac{2nR}{O}-\frac{4R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2+vK\frac{dK}{dv}\right). \tag{23}$$

Andererseits ist

$$-\frac{2R^2Tl}{(N\varepsilon)^2}\left(\varkappa^2+\frac{\partial(\varkappa^2 O)}{\partial O}\right)=-\frac{2R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2+\frac{\partial K^2 O}{\partial O}\right)$$
$$=-\frac{4R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2+OK\frac{dK}{dv}\frac{\partial v}{\partial O}\right)=-\frac{4R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2+vK\frac{dK}{dv}\right);$$

denn es ist $O\frac{\partial v}{\partial O}=v$. Der Wert $\frac{\partial S}{\partial O}$ nach (23) stimmt somit überein mit dem Faktor von dO in Gleichung (17).

Schließlich ist nach (21)

$$\frac{\partial S}{\partial l}=-2nR\left(K^2+vK\frac{dK}{dv}\right)\frac{\partial v}{\partial l}=\frac{4R^2OT}{(N\varepsilon)^2 l^2}\left(K^2+vK\frac{dK}{dv}\right). \tag{24}$$

Andererseits ist aber

$$-\frac{2R^2OTl}{(N\varepsilon)^2}\frac{\partial(\varkappa^2)}{\partial l}=-\frac{2R^2OTl}{(N\varepsilon)^2}\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{K^2}{l^2}\right)$$
$$=-\frac{4R^2OT}{(N\varepsilon)^2}K\left(-\frac{K}{l^2}+\frac{1}{l}\frac{dK}{dv}\frac{\partial v}{\partial l}\right)=\frac{4R^2OT}{(N\varepsilon)^2 l^2}\left(K^2+vK\frac{dK}{dv}\right);$$

denn es ist $\frac{1}{l}\frac{\partial v}{\partial l}=-\frac{v}{l^2}$. Also stimmt der Wert $\frac{\partial S}{\partial l}$ nach (24) mit dem Faktor von dl in (17) überein.

Damit ist die Gleichung (21) bewiesen.

Durch teilweise Integration finden wir wegen (20)

$$\int K^2 v=K^2 v-2\int vK\frac{dK}{dv}dv$$
$$=K\operatorname{cotg}K-2\int\operatorname{cotg}K\,dK=\operatorname{cotg}K-2\log\sin K$$

Für $v=0$ wird $K=\frac{\pi}{2}$, $\operatorname{cotg}K=\log\sin K=0$.

Aus (21) folgt also:

$$S=nR\left\{\frac{5}{2}\log T+2\log\frac{O}{n}+2\left(\log\sin K-K\operatorname{cotg}K\right)+A\right\} \tag{24a}$$

Dies ist die allgemeine Formel für die Entropie; für die Grenzfälle hoher und verhältnismäßiger niedriger Temperatur muß sich aus ihr die Entropieformel für ein ideales Gas und unsere frühere Formel (2) für eine Oberflächenschicht ergeben.

§ 3. Die Grenzfälle.

In § 1 haben wir die Grenzfälle hoher und niederer Temperatur als besonders wichtig angekündigt. Wir lenken unser Augenmerk zunächst auf den zweiten. Sein Kennzeichen lautet:

$$v = \frac{2ROT}{n(N\varepsilon)^2 l} \ll 1 \tag{25}$$

(vgl. (19)). Nach (9) oder nach (20) schließt man aus ihm:

$$\frac{\pi}{2} - K = \frac{\pi}{2} - \varkappa l \ll 1 \tag{26}$$

Da somit l nur wenig unter dem Wert $\frac{\pi}{2\varkappa}$ von x liegt, für welchen das Potential φ nach (8) positiv unendlich wird, haben wir hier ganz die in der früheren Arbeit untersuchten Verhältnisse, bei denen die Elektronen eine Oberflächenhaut an der Gefäßwand bilden. Das gilt auch für die Werte der Energie U, der Oberflächenspannung σ und des Druckes p, für welche wir die in § 5 der früheren Arbeit abgeleiteten (Gleichungen (40) und (42) daselbst) wiederfinden. In den jetzigen Formeln (10) und (12) ist nämlich das Verhältnis des zweiten zum ersten Summanden, wenn wir für $\varkappa$ den Näherungswert $\frac{\pi}{2l}$ setzen,

$$\frac{\pi^2 RTO}{5n(N\varepsilon)^2 l} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\pi^2 RTO}{4n(N\varepsilon)^2 l} \tag{27}$$

und dies sind nach (25) sehr kleine Zahlen. Schreiben wir aber die Gleichung (11)

$$p = \frac{\pi^2}{2l^2}\frac{R^2T^2}{(N\varepsilon)^2} = \frac{\pi(N\varepsilon)^2}{8O^2}v^2, \tag{28}$$

so erkennen wir, daß p sich mit abnehmendem v wie v^2 dem Wert Null nähert. In Gleichung (24a) endlich sind $\log\sin K$ und $\operatorname{cotg} K$ verschwindend klein, so daß man die Gleichung (2) wiederfindet:

$$S = nR\left\{\tfrac{5}{2}\log T + 2\log\frac{O}{n} + \tfrac{9}{2} + 2\log C\right\}, \tag{29}$$

sofern man der Konstanten A in Gleichung (24a) den Wert gibt

$$A = \tfrac{9}{2} + 2\cdot\log C. \tag{29a}$$

Der Grenzfall hoher Temperatur trägt im Gegensatz hierzu das Kennzeichen

$$v = \frac{2ROT}{n(N\varepsilon)^2 l} >> 1. \tag{30}$$

Dann ist nach (9) oder der gleichbedeutenden Formel (20)

$$K^2 = (\varkappa l)^2 = \frac{1}{v} = \frac{n(N\varepsilon)^2}{2R} \frac{l}{OT} << 1. \tag{31}$$

Für den Bereich $-l \leq x \leq +l$ können wir innerhalb dieser Näherung die Gleichungen (8) ersetzen durch

$$\varphi = \text{const} - \frac{n N\varepsilon \cdot x^2}{2lO}, \quad \frac{\varrho}{N\varepsilon} = \frac{n}{Ol}, \tag{32}$$

denen zufolge die $2n$ Elektronenmole sich über den verfügbaren Raum $2Ol$ gleichmäßig verteilen, als ob ihre gegenseitige Abstoßung nicht vorhanden wäre. Den tieferen Grund dafür zeigt die Berechnung der potentiellen und der kinetischen Energie. Nach (9a) findet man $U_e = 0$, wenn man bei der Näherung (31) stehen bleibt; erst die um ein Glied fortgesetzte Formel

$$K^2 = (\varkappa l)^2 = \frac{1}{v} - \frac{1}{3v^2} \tag{33}$$

gestattet den wahren Wert von U_e zu berechnen; nämlich

$$U_e = \frac{n^2(N\varepsilon)^2 l}{6O}; \tag{34}$$

was man einfacher aus (32) nach der Gleichung

$$U_e = \tfrac{1}{2} O \int_0^l \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx$$

berechnet. Danach ist das Verhältnis

$$\frac{U_e}{U_m} = \frac{1}{9} \frac{n(N\varepsilon)^2 l}{ROT} = \frac{2}{9v} << 1$$

(vgl. (9b)), und die Gesamtenergie wird im wesentlichen gleich der kinetischen, also

$$U = \tfrac{3}{2} nRT \tag{35}$$

wie bei einem idealem Gase. Für den Druck findet man nach (11) und nach (31)

$$p \cdot Ol = nRT. \tag{36}$$

was mit der Zustandsgleichung eines idealen Gases von $2n$ Molen im Volumen $2\,Ol$ übereinstimmt. Für die Oberflächenspannung σ folgt aus (12) und (31) der Wert $\frac{nRT}{O}$. Sie zeigt keineswegs einen Unterschied gegenüber dem idealen Gase an. Ein solches leistete nämlich bei einer Vergrößerung des Radius r des Grundkreises O unseres zylindrischen Gefäßes die Arbeit

$$p \cdot 4\pi l r\, d r = 2 n R T \frac{d\,O}{O}.$$

Die Arbeit der hier berechneten „Oberflächenspannung" ist aber, wenn man beide Grundflächen berücksichtigt, $2\sigma d\,O = 2nRT\frac{d\,O}{O}$, also ebenso groß. Es drückt sich also in diesem σ nur die Tatsache aus, daß auch der Zylindermantel einen Druck erleidet; wie wir das schon in § 2 gesehen haben.

In der Entropieformel (24a) ist nach (31) $K \operatorname{cotg} K = 1$ zu setzen. Ferner wird im Hinblick auf (19) und (20)

$$2 \log \sin K = \log K^2 = -\log v = \log \left(\frac{n(N\varepsilon)^2}{2R} \cdot \frac{l}{OT}\right).$$

Gleichung (24a) erhält dann nach (29a) die Gestalt:

$$S = nR\left\{\tfrac{3}{2}\log T + \log\frac{Ol}{n} - \log\frac{2R}{(N\varepsilon)^2} + \tfrac{5}{2} + 2\log C\right\}. \tag{37}$$

Da Ol das Volumen der n Mole ist, für welche (37) die Entropie mißt, so stimmt (37) mit der Formel (5) für die Entropie eines Gases überein: wir haben nur noch

$$-\log\frac{2R}{(N\varepsilon)^2} + \tfrac{5}{2} + 2\log C = s_0,$$

oder nach (6)

$$C = \frac{(\pi m)^{\frac{3}{4}}(2k)^{\frac{5}{4}}}{N|\varepsilon| h^{\frac{3}{2}}} \tag{38}$$

zu setzen. Diese Formel löst das Problem, das wir uns hier gesetzt haben. Wir heben nochmals hervor, daß wir hierbei, wie immer in den Formeln, das Lorentzsche Maßsystem für ε benutzt haben.

§ 4. Zahlenangaben.

Trotzdem bei dieser Rechnung die Bildkraft noch unberücksichtigt geblieben ist, wollen wir doch den Zahlenwert von C nach (38) mitteilen. Wir benutzen die Zahlenwerte:

$m = 9{,}00 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{gr}$,
$h = 6{,}51 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{gr\,cm^2\,sec^{-1}}$, $k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{gr\,cm^2\,sec^{-2}\,grad^{-1}}$,

schließlich für die Ladung ($N\varepsilon$) eines Mols Elektronen den 96540 Coulombs im Lorentzschen Maßsystem entsprechenden Wert

$$N\varepsilon = -2{,}896 \cdot 10^{14} \times \sqrt{4\pi}\ \mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{sec}^{-1}$$

Dann ergibt Formel (38)

$$C = 7{,}8 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{grad}^{-\frac{5}{4}}.$$

Der in Formel (1) auftretende Faktor wird infolgedessen im Lorentzschen Maßsystem

$$\frac{(N\varepsilon)^3}{2R}\, C^2 = -4{,}0 \cdot 10^6\ \mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{sec}^{-1}\ \mathrm{grad}^{-\frac{5}{2}}, \tag{39}$$

da $R = 8{,}31 \cdot 10^7\,\mathrm{gr\,cm^2\,sec^{-2}\,grad^{-1}}$ ist. Wollen wir zum elektrostatischen Maßsystem übergehen, so bleibt der Wert von C zwar unverändert, wie die Gleichungen (2) und (3) zeigen; denn in ihnen ist keine der anderen Größen elektromagnetischer Art und deshalb von den Unterschieden der elektromagnetischen Maßsysteme abhängig. Formel (1) hingegen muß dann

$$\varrho_g = 2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R} C^2 T^{\frac{5}{2}} e^{\frac{\mu}{RT}}$$

geschrieben werden; der Faktor in ihr hat den Wert:

$$2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R}\, C^2 = -1{,}1 \cdot 10^6\ \mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{sec}^{-1}\,\mathrm{grad}^{-\frac{5}{2}}. \tag{40}$$

Eine gewisse, wenngleich nur sehr rohe Probe auf diese Zahlen liegt in der Berechnung der Elektronenaffinität μ nach Gl. (1) und dem Wert, den nach der Tabelle in § 7 der vorhergehenden Arbeit ϱ_g für 2400° abs. bei Wolfram annimmt. Man findet so:

$$\mu = -4{,}3 \cdot 10^{12}\,\mathrm{erg}$$

Dies ist nach Gleichung (49) der vorhergehenden Untersuchung die Zunahme der freien Energie des Metalls bei Zuführung eines Mols Elektronen. Eine Arbeit von gleichem Betrage wird geleistet, wenn wir dies Mol einen Potentialunterschied von 4,5 Volt durchlaufen lassen. Sowohl das Vorzeichen wie die Größenordnung dieses Wertes ist nicht unerwartet. Denn die Differenz der Werte von μ für zwei metallische Leiter bestimmt die Voltasche Potentialdifferenz zwischen ihnen und so wenig Genaues über diese auch bekannt ist, so scheinen doch alle An-

gaben darüber von der Größenordnung eines Volts zu sein. Jedenfalls spricht die Probe nicht gegen die Richtigkeit der Gleichung (38).

Bei dieser Arbeit, besonders bei den zahlmäßigen Rechnungen unterstützte mich mein Freund Dr. M. Linnemann in Würzburg, dem ich auch an dieser Stelle dafür meinen Dank aussprechen möchte.

Frankfurt a. M., Institut f. theoretische Physik, August 1918.

(Eingegangen 14. August 1918.)

Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle.

Von R. Gross.

(Mit 9 Figuren.)

I. Einleitung.

Der vielfach und in verschiedener Weise unternommene Versuch (1, 2, 3, 4) Wachstums- und Lösungskörper der Kristalle aus der Theorie der Oberflächenspannungen abzuleiten, liefert nur für einzelne kristallographische Erscheinungen brauchbare Erklärungen. Andere, und zwar gerade die kristallographisch interessantesten des makroskopischen polyedrischen Wachstums und der gesetzmäßigen Lösung widerstreben einer Betrachtung von diesem Gesichtspunkt aus. Der Kern aller thermodynamischen Spekulationen besteht nämlich in der Annahme, daß beim Kristallwachstum stets diejenige Form erstrebt wird, für welche die spezifische Oberflächenenergie ein Minimum ist. Stillschweigend wird dabei angenommen, daß die spezifische Oberflächenenergie einer Kristallfläche eine von der Größe der Fläche und von der Konzentration der umgebenden Lösung unabhängige Konstante sei. Die kristallographischen Experimente zeigen jedoch, daß dies keineswegs der Fall ist.

Läßt man Kristalle bei auch nur wenig verschiedenen Übersättigungen wachsen, so zeigen die gebildeten Kristallkörper sehr verschiedene Form. Noch auffallender ist die Tatsache, daß bei der Einstellung sehr kleiner Untersättigungen der Kristallkörper sofort einer prinzipiell gerade entgegengesetzten Endform zustrebt (5, 6, 7). Die spezifische Oberflächenenergie scheint demnach bei den angegebenen Veränderungen hochgradig und für verschiedene Kristallflächen in verschiedenem Sinne veränderlich zu sein. Da außerdem Oberflächenspannungen an Kristallen nur sehr schwer zu messen sind, so ist es begreiflich, daß die theoretische Behandlung kristallographischer Erscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus wenig Fortschritte gemacht hat.

Kürzlich auf Anregung von Herrn Prof. J. Stark (Greifswald) unternommene experimentelle Untersuchungen brachten mich zur Überzeugung, daß an Stelle der Oberflächenspannung ein komplizierterer Begriff zweckmäßig eingeführt ist, wofür ich im folgenden in Anlehnung an Grandjean (27), P. Weiss u. a. den Ausdruck „molekulares Feld“ verwende. Über die Natur der von Atom zu Atom wirksamen Anziehungskräfte soll zunächst keine Entscheidung getroffen werden, so daß wir über Grandjeans Spekulationen nicht hinausgehen.

Die volle Fruchtbarkeit dieses neuen Begriffes zeigt sich erst bei den komplizierteren kristallographischen Erscheinungen der gesetzmäßigen Parallelverwachsung und der Zwillingsbildung, wo der längs der Kristalloberfläche periodisch und in verschiedenen Richtungen verschieden erfolgende Intensitätswechsel des molekularen Feldes die zunächst unübersichtlichen Tatsachen in einfacher Weise erklärt.

Auffällig ist, daß die eben geschilderte Auffassung im Gebiete der Sammelkristallisation andere Verhältnisse verlangt, als sie sich aus den gewöhnlichen thermodynamischen Ansätzen ergeben. Gerade hier glaubten verschiedene Forscher die experimentellen Ergebnisse mit Berücksichtigung der Oberflächenspannung genügend erklären zu können.

Als Sammelkristallisation[1]) sei im folgenden die Erscheinung bezeichnet, daß größere Kristalle auf Kosten kleinerer direkt berührender oder in gleicher Lösung oder gleichem Dampf befindlicher Nachbar-

1) Der Name findet sich in Rinnes Gesteinskunde 3. Aufl. 1908, S. 167. In gleicher Bedeutung werden in der Technik gebraucht: Kornvergrößerung, -vergröberung, croissance de grains, Rekristallisation, Einformung, Formierung, Forcierkrankheit, Umstehen ... Der so bezeichnete Vorgang ist nicht stets der gleiche, auch Sammelkristallisation ist bereits in abweichender Bedeutung gebraucht worden.

individuen weiterwachsen, ohne daß eine Modifikationsverschiedenheit zwischen ihnen und den Nachbarkristallen besteht. Man kann den Vorgang sonach als isotherme Destillation vom kleineren zum größeren physikalisch und chemisch vollkommen gleichgebauten Kristallkorn auffassen.

Von verschiedener Seite wird dies überhaupt für unmöglich gehalten. So vertritt O. Lehmann die Ansicht, daß hier stets Modifikationsänderungen im Spiele seien. Er konnte beim Erhitzen ausgewalzter oder zerstückelter Salzpräparate unter dem Mikroskop keine Spur von Sammelkristallisation erkennen. Der negative Ausfall des Experimentes dürfte uns lediglich beweisen, daß die von Lehmann durch das Auswalzen erreichte Zerkleinerung nicht hinreichend war. Andererseits ist es auch schwer, im einzelnen Fall zu beweisen, daß während des Vorgangs Modifikationsänderungen nicht vorlagen. Zur theoretischen Betrachtung geeignete, z. T. reproduzierbare Beispiele sind an den verschiedensten Substanzen bekannt geworden.

II. Sammelkristallisation hochdispersen Wolframmetalls zu einheitlichem Kristall.

In den sogenannten Metallfadenlampen werden seit längerer Zeit feine, aus Wolframpulver gepreßte Fäden statt der schwieriger herstellbaren gezogenen Wolframdrähte verwendet. Nach längerer Brenndauer zeigte sich vor allem bei ersteren, in geringerem Maße aber auch bei letzteren stets eine als Rekristallisation bezeichnete Erscheinung. Das ehemals homogen erscheinende Produkt löst sich in ein Aggregat größerer Kristallpartikel auf. Damit ist eine Herabsetzung der Festigkeit des Präparates verbunden, die die durchschnittliche Lebensdauer der Lampen kürzt. Das Verfahren der Firma Pintsch leitet nun den ehemals schädlichen Vorgang so zweckmäßig, daß gerade auf diesem Wege haltbare Präparate zustande kommen.

Als Ausgangsmaterial dient feines Wolframpulver, das durch Glühen von WO_3 in Wasserstoffatmosphäre gewonnen wird. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß das Pulver scheinbar aus Klümpchen von durchschnittlich $5 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser besteht. Es läßt sich durch sanftes Verreiben mit geeigneten Suspensionsmitteln erreichen, daß die Klümpchen in ihre kleineren, scheinbar nur locker aneinander haftenden Subpartikeln zerteilt werden. Diese kleinsten Teilchen zeigen bereits lebhafte Brownsche Bewegung und sind zum großen Teil nur mehr ultramikroskopisch nachzuweisen. Sie besitzen schätzungsweise Durchmesser von 10^{-5} cm.

Bezüglich des Aggregatzustandes der einzelnen Teilchen gibt die röntgenometrische Untersuchung Auskunft. Belichtet man eine kleine Probe des Pulvers mit einem dünn ausgeblendeten Röntgenstrahl, so entstehen die Beugungserscheinungen, die nach Debye und Scherrer für die kristalline Natur der wirr durcheinanderliegenden Partikeln charakteristisch sind. Debye hat das Raumgitter der Pulverkörner bestimmt (9). Es ist ein einfaches kubisches mit je einem Atom in

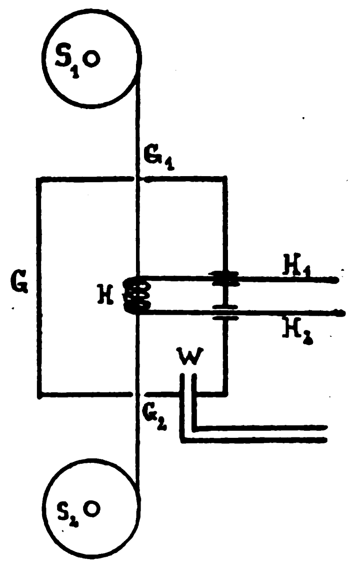


Fig. 1.

der Würfelecke und einem im Würfelzentrum. Damit ist wohl bewiesen, daß die sehr kleinen Teilchen wirkliche Kristalle sind, wenn auch polyedrische Oberflächen daran nicht erkannt werden können.

Das so beschaffene Pulver wird nun mit wenig Bindemittel gemengt und nach Zusatz von 1 oder 2 Proz. Thoroxyd, für dessen Zweckmäßigkeit vorläufig nur die Erfahrung spricht, durch enge Diamantdüsen zu zylindrischen Fäden von 5 bis $10 \cdot 10^{-3}$ cm Durchmesser gespritzt.

Das für uns Wesentliche ist der nun folgende, sogenannte Formierungsvorgang [1]), der schematisch in Fig. 1 dargestellt sei. In einem

1) Das Verfahren wurde durch die Firma Pintsch, A.-G., Berlin erfunden und ausgearbeitet.

bei W mit Wasserstoffgas gespeisten Kasten G ist eine Wolframspirale H mit den Zuleitungen H_1 und H_2 angebracht, die elektrisch bis zur Weißglut erhitzt wird. Der gespritzte Faden wird von der Spule S_2 durch ein Uhrwerk gleichförmig abgewickelt, tritt bei G_2 in den Ofenraum, bei H ohne zu berühren durch die Heizspirale und bei G_1 aus dem Ofen, um als fertiges Produkt auf S_1 aufgewunden zu werden. Die Wasserstoffatmosphäre im Ofen verhütet das Verbrennen des Fadens. Die Temperatur in H beträgt schätzungsweise 2000 bis 2200°, der Schmelzpunkt des Wolframmetalles 2900 bis 3000°.

Die Umwandlung des Fadens vollzieht sich in der nur einige Millimeter hohen Achse der Spirale H. Der fertige Kristall hat zwar noch zylindrische Umgrenzung, es läßt sich jedoch experimentell nachweisen, daß er einen einheitlichen Kristall darstellt. Legt man ihn in Fluß-Salpetersäure, so verwandelt sich der Zylindermantel der ganzen Länge nach in ein Prisma. Ein dünnes Röntgenstrahlbündel entwirft, wenn es auf den fertigen Kristalldraht gerichtet wird, hinter diesem ein normales Lauephotogramm.

Während der Formierung läuft also bei G_1 ständig ein Kristallstück nach oben, das in H in dem nämlichen Tempo weiterwächst, in welchem es durch die Bewegung der Spule S_1 aus H weggezogen wird. Der Vorgang kann so geleitet werden, daß kristallographische Homogenität in beliebiger Länge gewahrt bleibt. Als die günstigste Verschiebungsgeschwindigkeit ergab sich 0,06 bis 0,07 cm/sec.

Durch die rechnerische Analyse (8) konnte gezeigt werden, daß die Atomanordnung des einheitlichen Drahtes noch die gleiche ist, wie in jedem einzelnen Partikel des Ausgangsmaterials. Der fertige Draht und das „amorphe" Pulver im Faden gehören also einer Modifikation an. Die Umwandlung bestand nur in einer Vereinigung der vielen sehr kleinen Einzelindividuen bei Temperaturen, die weit unter dem Schmelzpunkt liegen, zu einem einheitlichen Kristall.

Es ist für die Beurteilung des Vorgangs von Wichtigkeit, daß die kristallographischen Achsen in dem fertigen Kristall keine bestimmte Orientierung zur Fadenachse haben. Beim Beginn des Vorgangs befand sich offenbar zufällig in der Fadenmasse ein größeres Kristallindividuum, das beim Passieren der Heizspirale sich durch Aufzehren seiner Nachbarn so vergrößerte, daß kein Individuum des unveränderten Fadens ihm an Masse gleichkam. Dieser zufällig zur Vorherrschaft gelangte Keim wächst dann in seiner Orientierung weiter, solange ihm durch Vorrücken des Erhitzungsquerschnittes Fadenmaterial sehr viel kleinerer Korngröße im geeigneten Temperaturzustand dargeboten wird.

Bei der Ätzung des Kristalldrahtes entsteht auf den Prismenflächen eine sehr feine Parallelstreifung. Aus ihrer kristallographischen Orientierung ergibt sich, daß sie als Schnittspuren ehemaliger Trennungsflächen zwischen dem einheitlichen Kristall K und der noch feinkörnigen Fadenmasse F (siehe Fig. 2) zu denken sind. Vermutlich haben sich Verunreinigungen der Fadenmasse längs der augenblicklich bestehenden Flächen E_1, E_2, E_3 (Fig. 2) zusammengeschoben und sind dann in unveränderter Lage beim Weiterwachsen des Kristalles in die homogene Masse von K eingeschlossen worden.

Für das Gelingen des Experimentes ist ein jäher Temperaturanstieg beim Passieren der Heizspirale notwendig. Wird in der feinkristallinen

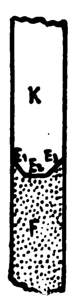


Fig. 2.

Fadenmasse die Entstehung eines größeren Kristalles bereits vor der Formierungsstelle möglich, so wächst dem einheitlichen Kristall K oft eine ebenbürtige anders orientierte Partikel entgegen, die sich auf der einen Seite bis zu den begrenzenden Flächen E_1 E_2 E_3 vorschiebt, auf der anderen Seite nun ihrerseits bis zum neuen Eintritt einer solchen Störung fortgeführt wird. Der fertige Kristalldraht zeigt dann nach dem Ätzen einzelne, gegeneinander gedrehte Prismen verschiedenen Querschnitts. Aus Lauephotogrammen und Ätzversuchen ergab sich, daß es sich in diesem Fall um mehrere in sich einheitliche, aber verschieden gegeneinander orientierte Kristalle handelt. An den Berührungsstellen zweier Individuen, den sogenannten „Stoßstellen" sind nach der Ätzung die Flächenstückchen E_1 und E_3 oft in solcher Größe sichtbar, daß ihre Messung möglich wird und die Beziehung zu den Schnittspuren (der feinen Parallelstreifung) hervortritt.

Die Flächen E_1 E_2 E_3 besitzen also während des Vorgangs bei einer ungefähr 800^0 unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur die Fähigkeit, die Atome der sie unmittelbar berührenden, sehr kleinen

Partikel der Fadenmasse in solche Lage zu zwingen, daß eine Fortsetzung der Struktur des einheitlichen Kristalls resultiert, wogegen sie beträchtlich größeren Partikeln gegenüber (im Falle der Stoßstellen) diese Fähigkeit nicht mehr besitzen.

III. Sammelkristallisation an Metallen zu Kristallaggregaten.

Wird im Gegensatz zum vorhergehenden Experiment ein größeres Volumen feinkristallinen Metalles längere Zeit gleichmäßig erwärmt, so bilden sich die Zentren der Sammelkristallisation gleichzeitig an verschiedenen Punkten des Ausgangsmateriales heraus. Die entstehenden größeren Kristalle schieben ihre Grenzen dann allseitig vor, bis sie mit einem Nachbarindividuum zusammentreffen. Die in der Technik oft unangenehm empfundene Erscheinung ist weit verbreitet. Kesselbleche, die längere Zeit Temperaturen von ca. 500° ausgesetzt sind, werden

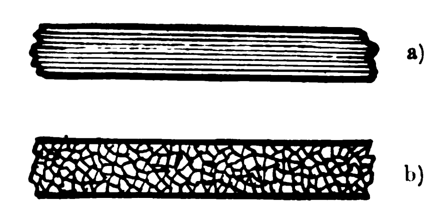


Fig. 3.

grobkristallin und brüchig. In dünnen Kupfer- und Eisendrähten die aus Kriställchen von 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser zusammengesetzt sind, entstehen nach längerem Glühen Kristallindividuen von mehreren Millimetern Länge. Ähnlich verhalten sich Kadmium, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Platin usw. Die Erscheinung vollzieht sich bei 2700° C bereits in einigen Minuten an den gezogenen Wolframdrähten der elektrischen Halbwattlampen (10). Die Struktur des gezogenen Fadens zeigt Fig. 3a[1]. Sie läßt sich mikroskopisch sichtbar machen, wenn der Draht zur Hälfte angeschliffen und dann geätzt wird. Sehr viel feine, durch das Ziehen langgestreckte Kristallfasern sind zu einem Bündel vereinigt und die Biegungsfähigkeit kommt sonach in ähnlicher Weise zustande, wie bei den aus Einzeldrähten gewundenen Drahtseilen. Der Durchmesser einer solchen Faser beträgt bei den gebräuchlichen Glühlampendrähten im Durchschnitt ungefähr 10^{-4} cm. Nach dem Glühen ergibt die gleiche Behandlung des Drahtes das Bild der Fig. 3b. Die langgestreckten

1) Aus (10).

Kristalle sind zu einzelnen Kristallkörnern geworden, die mosaikartig den Draht zusammensetzen.

Die unter III genannten Erscheinungen sind insofern von der Bildung des einheitlichen Wolframdrahtes verschieden, als bei ihnen die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials durch Dehnen, Hämmern oder Walzen für das Gelingen des Experimentes erforderlich ist. Genaue mikroskopische Untersuchungen stellte Robin (11) an. Er experimentierte sowohl mit leicht als mit schwerer fließenden reinen Metallen und Legierungen und untersuchte das Aussehen wirklicher oder angeschliffener Oberflächen nach dem Erkalten der Schmelze, nach dem Auswalzen und nach dem Wiedererwärmen.

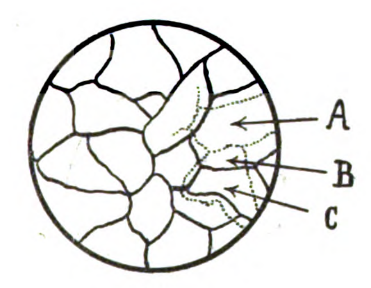


Fig. 4.

Beim Erkalten wachsen von einzelnen Zentren ausgehend einzelne Kristallindividuen, die ihre Oberflächen so weit vorschieben, bis sie mit der Oberfläche des Nachbarindividuums zusammentreffen. Die Stellen wo sich zwei Individuen berühren (Kornfugen), bleiben auch bei reinen Metallen nach der vollkommenen Verfestigung sichtbar. Außer den Kornfugen (in Fig. 4 ausgezogene Linien) konnte er noch ein System von Sprüngen (in Fig. 4 punktierte Linien) erkennen, die nahe den Kornfugen verliefen, aber offenbar nur eine sekundäre Erscheinung darstellen: In den bereits festgewordenen Kristallkörnern sind infolge der zufälligen Orientierung die Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Achsen verschieden, so daß es bei der weiteren Abkühlung des Metalles leicht zu Zerreißungen in der Nähe der Kornfugen kommt. Das Netz der Kristallsprünge verschwindet bei häufigerem Wiedererwärmen. Dagegen ist eine Verschiebung der Kornfugen nicht bemerkbar. Betrachten wir also drei nebeneinanderliegende Stellen des Präparates A, B, C (in Fig. 4) so ist das Raumgitter in A und B offenbar sehr nahe parallel. Die Teile A und B gehörten anfänglich zum gleichen Kristallkorn und

wurden nur durch ungleiche Zusammenziehung der Nachbarkörner auseinandergedrückt. Dagegen kann in *C*, dem Teil eines fremden Kornes, die Orientierung der Gitterlinien in beliebiger Weise von *B* verschieden sein. Beim Wiedererwärmen findet nun Sammelkristallisation zwischen *A* und *B*, aber nicht zwischen *B* und *C* statt. Bei der im Präparat vorliegenden Korngröße werden kristallographisch wesentlich verschieden orientierte Partikel nicht merklich aufgezehrt, sehr nahe gleich orientierte können sich jedoch ohne Hinterlassung einer Trennungsspur wieder an dem Stammkorn anlagern.

Wird das erkaltete Metall gewalzt, so werden die Kornfugen größtenteils zerstört. An ihrer Stelle erscheinen neue bei relativ niedrigen Temperaturen (60° für Zinn, 80° für Zink, 200—250° für Gold, 260° für Antimon, 380° für Eisen, 500° für Nickel). Die Korn-

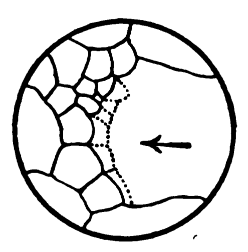


Fig. 5.

bildung dürfte schon bei tieferen Temperaturen begonnen haben (12), aber erst bei den angegebenen sichtbar werden. Die Kornfugen verschieben sich bei weiterer Erwärmung und lassen sich in ihrem Gang verfolgen, da die Spuren der früheren in späteren Stadien teilweise erhalten bleiben. Es dürfte hierfür der gleiche Grund anzugeben sein wie für die Bildung der feinen Parallelstreifung auf den Ätzflächen der gewachsenen Wolframdrähte. Bei relativ niedrigen Temperaturen geht die Verschiebung der Kornfugen langsam vor sich. Es entsteht dabei ein großkörnigeres Aggregat als in der Nähe des Schmelzpunktes, wo auch die kleinen Körner sich sehr rasch vergrößern und so der Ausbreitung der großen Körner entgegenwachsen (Eisen, Zinn, Zink, Aluminium (13)). Das Wachstum vollzieht sich in den ersten Augenblicken des Anwärmens sehr schnell, verlangsamt sich wieder und kommt praktisch zum Stillstand für Blei und Zinn nach 30—45 Min., für Eisen nach 1—2 Stunden. Das Vordringen eines größeren Korns unter Aufzehren der kleineren zeigt Fig. 5. (Die punktierten Grenzen

sind die früheren.) Wenn ein unter der Oberfläche liegendes Korn sich so stark vergrößert, daß es allmählich mit immer größerem Querschnitt in die Oberfläche hineinragt, so scheint auf dieser eine neue Masche des Fugennetzes zu entstehen und sich auszudehnen (Fig. 6).

Die unter III geschilderten Vorgänge sind demnach viel komplizierter als das Wachstum des einheitlichen Drahtkristalles beim Wolfram. Hier ist nicht nur die Größe des Kristallindividuums für seine Fähigkeit andere Individuen aufzuzehren charakteristisch, sondern auch seine innere Beschaffenheit. Tammann nimmt an, daß beim Ziehen oder Strecken eines Metalls Verschiebungen der Atome längs den Gleitflächen erfolgen, wobei unter Aufwendung eines Teiles der zum Ziehen verwendeten Energie atomistische Spannungen im Kristall erzeugt werden. Hierdurch ist der gestreckte Kristall dem gewachsenen gegenüber metastabil und wandelt sich freiwillig in die Struktur des ge-

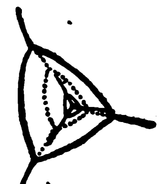


Fig. 6.

wachsenen Kristalles um. Der Vorgang vollzieht sich bei höheren Temperaturen verhältnismäßig rasch, bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, daß er in vielen Fällen praktisch unmerklich wird.

IV. Sammelkristallisation im wässerigen Sol.

Löst man so viel käufliches durch Schutzkolloid stabilisiertes Silber in gewöhnlichem destilliertem Wasser, bis sich ein dunkelbraunes Sol gebildet hat, so entsteht nach längerer Zeit eine Ausflockung, die in einigen Wochen zur teilweisen Entfärbung und Bildung eines schwachen, rostbraunen Niederschlags fortgeschritten ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung erkennt man neben wirrem Haufwerk stark glänzende, über 10^{-4} cm große Kristalle. Das Glitzern dieser neu entstandenen Kriställchen ist bei starker Beleuchtung bereits mit bloßem Auge sichtbar. Bei der sehr geringen Löslichkeit des Silbers in Wasser können die Kristalle nur durch Zusammenkristallisieren der in Flocken zusammenhängenden submikroskopischen Silberpartikel entstanden sein. In der Natur dürften größere Goldkörner und -klumpen (nuggets) der

Seifenablagerungen nicht als unmittelbare Produkte der mechanischen Aufbereitung primärer goldhaltiger Lagerstätten zu betrachten sein. Das ergibt sich bereits aus der Tatsache, daß die Körner oft größer sind als das Berggold auf primärer Lagerstätte zu sein pflegt. Mitunter wurde auch schaliges Gefüge beobachtet. Die Anschauung, daß das Berggold erst durch chemische Vorgänge in lösliche Verbindungen übergeführt und dann an Ort und Stelle ausgeschieden sei, bereitet vom chemischen Standpunkt aus gleichfalls Schwierigkeiten (28). So liegt hier vermutlich wie im Falle des kolloidalen Silbers Sammelkristallisation vor. Das Berggold wird im bewegten Oberlauf eines Flusses in sehr feine Teilchen zerrieben und gelangt als Suspension in stilleres Wasser, wo Ausflockung und Zusammenwachsen zu kompakten Konkretionen stattfindet.

V. Sammelkristallisation bei Nichtmetallen.

Außer bei Metallen ist die Sammelkristallisation wenig bekannt. Daß der Vorgang nicht prinzipiell auf Metalle beschränkt ist, zeigen Versuche von Becker (14). Er nahm die Versuche von Hall über die Schmelzbarkeit des kohlensauren Kalkes wieder auf. Er bettete zu diesem Zweck Kristalle von Kalkspat oder Aragonit in Kalk- oder Kreidepulver, verschloß das ganze in Ton-, Porzellanröhren oder Flintenläufe und setzte es verschiedenen Temperaturen aus. Er konnte dabei den einwandfreien Nachweis der Schmelzbarkeit des Kalziumkarbonates nicht erbringen, da die glühenden Gefäße durch den entstehenden Kohlensäuredruck in der Regel nach kurzer Zeit zersprengt wurden. Dabei beobachtete er jedoch, daß das zur Einbettung verwendete Kalkspatpulver zu einer festen kompakten Masse wurde, die marmorähnliche Beschaffenheit zeigte. Besonders gut glückte der Versuch an künstlich gefälltem, sehr feinkörnigem Kalkspatpulver. Er füllte den kohlensauren Kalk in eine Platinhülse, brachte ihn in eine Porzellanröhre, verschloß möglichst luftdicht und setzte das Ganze 3—5 Stunden „halber Rotglut" aus. Das Pulver des reinen gefällten kohlensauren Kalkes füllte die Platinhülse nach dieser Behandlung nicht mehr voll aus, hatte aber die Form des Gefäßes, in das es gestampft worden war, behalten. Auf Bruchflächen zeigte es „die schönste kristallinische Struktur" mit lebhaft glänzenden, das Licht stark reflektierenden Kristallflächen. Trotz des starken Kohlensäureverlustes (11—17 Proz.) ließen sich unter dem Mikroskop 40 bis $90 \cdot 10^{-4}$ cm große Kalkspatkörnchen nachweisen, während der Korndurchmesser im Pulver nur 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ cm betragen hatte. Becker gibt an, daß die so ge-

wonnenen Produkte von einem natürlichen, feinkörnigen Marmor nicht zu unterscheiden waren. Zum gleichen Resultat gelangten F. Rinne und H. Boeke (15). Isländer Doppelspat wurde in einer Achatschale gepulvert und unter 6000 kg/cm² Druck in zylindrische Platten von 1,5 cm Durchmesser und 0,5 cm Höhe gepreßt. Die Preßstücke wurden in eiserner Bombe elektrisch eine halbe Stunde lang bis zu 1200° erhitzt. Der in der Bombe herrschende Kohlensäuredruck hatte während des Experiments bis 65 Atm. betragen. An der Basis der Preßstücke war bereits Schmelzung eingetreten, die oberen Teile, wo die Wärmeausstrahlung am größten war, blieben unverändert. Merkliche Zersetzung hatte nicht stattgefunden. In den mittleren Partien war eine Strukturänderung eingetreten. Dünnschliffe der Präparate vor dem Erhitzen zeigten Brecciengefüge: ca. $2 \cdot 10^{-2}$ cm große Stücke waren in feinkörnige Grundmasse eingebettet. Nach dem Erhitzen zeigte die Mitte des Preßstückes im Dünnschliff Kalkspatkörner von (im ganzen) gleichförmiger Größe mit durchschnittlichem Durchmesser von $1 \cdot 10^{-2}$ cm[1]). Die Verfasser konnten durch die mikroskopische Untersuchung nachweisen, daß die Mittelpartie des Preßstückes sich schon dem Aussehen nach von den geschmolzenen Partien des unteren Teiles unterschied. Ähnlich verhielt sich schwachgelblicher lithographischer Kalkschiefer von Solnhofen. Der Rinne-Boekesche Versuch ist wegen der genaueren Untersuchung des erzeugten Produktes noch beweiskräftiger als Beckers Experimente. Dagegen ist es wichtig, daß Becker schon bei sehr niedrigen Temperaturen Sammelkristallisation erhalten hatte, während bei Rinne-Boeke Schmelztemperatur immerhin nahe erreicht war.

Wie Kalkspatpulver verhält sich fein gepulvertes Wolframoxyd (WO_3) beim längeren Erhitzen auf ca. 1400°. Es geht dabei aus Körnern von 10^{-4} bis 10^{-5} cm Durchmesser in Kristallpartikel von ca. $1 \cdot 10^{-2}$ cm Durchmesser über. Der Schmelzpunkt von WO_3 liegt so hoch, daß es mir nicht gelang, es im offenen Lichtbogen zu sintern.

Die Sammelkristallisation mag bei Nichtmetallen langsamer verlaufen als bei Metallen. Es dürfte ihr jedoch bei den in der Natur vorkommenden sehr langen Versuchsdauern ein viel größeres Anwendungsgebiet zukommen, als man aus den schwierigen Laboratoriumsversuchen annehmen möchte. So wird die weitverbreitete Erscheinung, daß sedimentäre feinkörnige Kalklager in der Nähe später eingedrungener

1) Messung nach der von Rinne und Boeke veröffentlichten Dünnschliffaufnahme.

Magmenmassen marmorisiert sind, auf diese Weise erklärbar sein. Seitdem es durch die röntgenometrische Methode Debye-Scherrers möglich ist, die Atomanordnung in hochdispersen bis kolloidalen Substanzen festzustellen, erscheinen viele Vorgänge als Sammelkristallisation, die vorher als Umwandlung einer amorphen in eine kristalline Modifikation aufgefaßt wurden. So ist z. B. der früher als amorpher Kohlenstoff aufgefaßte Ruß nur hochdisperser Graphit. Da auch das nach fast völliger Abgabe des Sauerstoffs und Wasserstoffs aus pflanzlichen Stoffen entstehende Material (Anthrazit) aus sehr kleinen Graphitteilchen aufgebaut ist (23), so sind die Graphitlager im körnigen Kalk vermutlich in gleicher Weise durch Sammelkristallisation entstanden wie der umgebende Marmor aus ehemals feinkörnigen Kalksedimenten.

Bezüglich der Entstehung des Gletscherkorns aus den Schneekriställchen ist eine einheitliche Auffassung wohl noch nicht erzielt. Man hat auch hier schon versucht, das Prinzip der Sammelkristallisation wahrscheinlich zu machen (16).

VI. Sammelkristallisation im Dampf und in gesättigter Lösung.

Hierher gehört die in der analytischen Chemie wohlbekannte Tatsache, daß viele feste Körper durch das Filter gehen, wenn sie frisch gefällt sind, daß der Niederschlag jedoch leicht von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt werden kann, wenn er längere Zeit in der Flüssigkeit gestanden hat. Die Erscheinung zeigt, daß sehr feinkörnige Niederschläge bestrebt sind, grobkörniger zu werden. Nach der gewöhnlichen Beschaffenheit der Filter dürften Teilchen, die noch durchgelassen werden, unter 10^{-4} cm Durchmesser haben.

Als Erklärung hierfür wird meistens die Curiesche Überlegung angegeben, daß ein grobkörniger Niederschlag eine geringere Oberflächenenergie und daher geringere Löslichkeit besitzt als ein feinkörniger. Die einschlägigen Verhältnisse wurden experimentell eingehend von Hulett (17) geprüft. Er stellte wässerige Lösungen von Gips in Berührung mit großen Gipsplatten her und fand, daß Gleichgewicht eintrat, wenn die Konzentration auf 15,33 Millimol pro Liter gestiegen war. Wurde nun sehr feines, in einem Achatmörser zerriebenes Gipspulver der gesättigten Lösung zugesetzt, so stieg die Konzentration zunächst beträchtlich an. In einem Fall wurden 18,2 Millimol pro Liter erreicht. Diese abnorm hohe Löslichkeit nahm erst rasch, dann langsamer wieder ab, nach 168 Stunden war die Konzentration wieder 15,33 Millimol. Ein völlig analog ausgeführter Versuch mit sehr fein zerriebenem Baryt ergab einen plötzlichen Anstieg

der Sättigungskonzentration um 80 Proz., der genau wie bei Gips nach längerer Zeit wieder auf den Normalbetrag zurückging. Die Korngröße des gepulverten Gipses betrug nach Messungen mit dem Okularmikrometer 2 bis $4 \cdot 10^{-5}$ cm, bei Baryt $1 \cdot 10^{-5}$ cm. Die letzte Größe dürfte als Resultat von Okularbeobachtungen ziemlich unsicher sein, während das Experiment mit dem Gipspulver im Zusammenhalt mit den Beobachtungen von Mylius und Wrochem (18) etwas zweifelhaft ist. Die letzteren fanden, daß außer dem mit Gips isomorphen monoklinen α-Dihydrat noch ein rhombisches β-Dihydrat existiert, in welches das α-Dihydrat bei längerer Berührung mit der konzentrierten Lösung übergeht. Die Löslichkeit dieses letzteren ist um ca. 30 Proz. geringer als die des α-Dihydrates. Es ist nicht ausgeschlossen, daß beim Schütteln des sehr feinen α-Dihydratpulvers sich die Sättigungskonzentration desselben einstellte, die dann allmählich mit der spontanen Entstehung von β-Dihydratkeimen in die Sättigungskonzentration des β-Dihydrats überging. Für eine wirkliche Sammelkristallisation spricht der Umstand, daß die filtrierte übersättigte Lösung mehrere Tage konstant blieb, eine etwaige spontane Bildung von β-Dihydratteilen also nicht vorlag. In der nicht filtrierten, auf die Konzentration von 15,33 Millimol zurückgegangenen Lösung hatten die kleinsten Teilchen einen Durchmesser von $2 \cdot 10^{-4}$ cm. Aber der Schluß Huletts, daß der Durchmesser von $2 \cdot 10^{-4}$ cm jene Teilchengröße angebe, bei der die Konzentrationserhöhung gegenüber dem unendlich großen Kristall unmerklich werde, scheint nicht zwingend. Wenn wirklich eine eben noch existenzfähige Größengrenze existiert, so werden alle darüber liegenden Teilchen bei der Erreichung des endgültigen Gleichgewichtes um ebensoviel gewachsen sein, als die unter der Grenze befindlichen Teilchen Substanz an die Lösung abgegeben haben.

Auch in der Lösung scheint die Erhöhung der Temperatur das Überdestillieren von kleineren nach größeren Partikeln zu beschleunigen, so daß auf diesem Wege auch von schwerer löslichen Substanzen Kristalle erhalten werden können. G. Friedel und E. Sarasin (19) brachten sehr feine Karbonatniederschläge mit $CaCl_2$-haltiger Lösung in eine Erhitzungsbombe und hielten die Temperatur 10 Stunden lang auf 500°. Nach dem Öffnen der Bombe fanden sich Calcitrhomboeder von mehreren Millimetern Durchmesser.

Analog verläuft der Vorgang bei Pulverpartikeln in ihrem Dampfe. Es lassen sich experimentelle Anordnungen treffen, welche die Erscheinung schon bei relativ kurzer Versuchsdauer sichtbar machen. In 15 cm lange Glasröhren werden ungefähr 3 cm hoch größere einheitliche

Schwefelkristalle gebracht. Hierauf wird das Glasrohr evakuiert und zugeschmolzen. Setzt man nun den mit Schwefel gefüllten Teil des Röhrchens in ein Bad von ungefähr 90° (um unter dem Umwandlungspunkt von 97,6° zu bleiben) und kühlt den oberen Teil des Rohres auf ca. 15°, so entsteht an der Kühlstelle ein sehr feiner hellgelber Anflug. Wird die vorbereitete Röhre einige Zeit der ganzen Länge nach unter gleichmäßiger Temperatur gehalten, so verschwindet der Anflug, indem das überdestillierte Material isotherm nach den größeren Kristallen zurückdestilliert. Der Versuch ist insofern schwierig, als kryptokristalline Anflüge von Schwefel auf diese Art nur in sehr seltenen Fällen herauskommen. In der Regel setzt sich der Beschlag aus mikroskopisch kleinen Tröpfchen flüssigen Schwefels zusammen, die beliebig weit unterkühlt und oft tagelang in diesem metastabilen Zustand gehalten werden können. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, stellte ich den gleichen Versuch mit Kampferkristallen an. Die Abkühlung muß hierbei ziemlich kräftig sein, da das Sublimat von Kampfer dazu neigt, sofort grobkristallin anzuschießen. Auch wurde hier nicht Zurückkristallisieren nach den in der Spitze der Röhre befindlichen großen Kampferkristallen beobachtet, sondern die Sammelkristallisation vollzog sich an der Kühlstelle selbst. Der zunächst sehr fein kristalline Anflug ging nach einigen Tagen in eisblumenähnliches grobkristallines Gefüge über.

Es dürfte also experimentell bewiesen sein, daß auch in der Lösung und im gesättigten Dampf die größeren Partikel auf Kosten der kleineren wachsen können. Dagegen sind die Angaben über die Korngröße, bei der die Erscheinung merklich wird, wohl durchgehends zu hoch.

VII. Thermodynamische Theorie der Sammelkristallisation.

Zur Erklärung der geschilderten Vorgänge wird in der Regel angenommen, daß jede freie Oberfläche eines Körpers pro cm² eine bestimmte Oberflächenenergie enthält. Man kann sich dieselbe vorstellen als die Arbeit, welche notwendig ist, um die in der Oberfläche liegenden Teilchen entgegen der Anziehungskraft aller übrigen Teilchen aus dem Inneren des Körpers nach der Grenzfläche zu befördern. Diese Vorstellung bezieht sich zunächst auf flüssige und amorphe Körper verschiedenster Viskosität. Bei anisotropen Substanzen, in denen die Atome in Raumgittern geordnet sind, wird die nach dem Körperinnern gerichtete Anziehungskraft von der Richtung abhängig und dementsprechend auch die Arbeit verschieden, die zur Bildung kristallographisch verschieden geneigter Oberflächen notwendig ist. Zunächst

betrachten wir einen Körper einfacher Kristallform. In diesem Fall sind alle Oberflächenstücke kristallographisch gleichberechtigt und besitzen sonach gleiche spezifische Oberflächenenergie.

Sei nun r die Länge einer bestimmten Kristallkante, das Volumen eines Kristallkörnchens der angenommenen Form $= vr^3$, die Oberfläche $= ur^2$, die Innenenergie pro $cm^3 = i$ und die Oberflächenenergie pro $cm^2 = \gamma$, dann ist die gesamte in dem Körnchen von der Kantenlänge r enthaltene Energie

$$E_r = ivr^3 + \gamma ur^2. \tag{1}$$

Ist weiter g das spezifische Gewicht des Kristalls, M das auf die Lösung bezogene Gramm-Mol, so ist $\frac{M}{g}$ das Molvolumen und $\frac{M}{gvr^3}$ die Zahl der in einem Mol enthaltenen Kristallkörner. Die gesamte in einem Mol befindliche Energie ist dann

$$\mu_r = i\frac{M}{g} + \gamma\frac{M}{g}\frac{1}{vr^3}ur^2 \text{ oder, } \frac{u}{v} = k \text{ gesetzt,}$$

$$\mu_r = i\frac{M}{g} + \gamma k\frac{M}{gr}. \tag{2}$$

Für Körner mit der Kantenlänge $r = \infty$ wird

$$\mu_\infty = i\frac{M}{g}. \tag{3}$$

Die Differenz $\mu_r - \mu_\infty$ ist nun offenbar gleich der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um ein Mol von unendlich großer bis zu der Kantenlänge r entsprechenden Korngröße zu pulvern.

Sind nun die sehr großen Körner mit der Konzentration c_∞ im Gleichgewicht, so ergibt sich nach den Gleichgewichtsbedingungen der Thermodynamik für die in Berührung mit der Korngröße r gesättigte Lösung eine Konzentration c_1, deren im Mol enthaltene osmotische Arbeit gegenüber c_∞ um den Differenzbetrag gewachsen ist. Die osmotischen Arbeiten lassen sich für den Fall verdünnter Lösungen näherungsweise aus der Beziehung

$$RT = \frac{p}{c}, \text{ (p = osmotischer Druck, T = absolute Temperatur,}$$

R = Gaskonstante) darstellen. Also

$$RT\ln c_1 = RT\ln c_\infty + \gamma k\frac{M}{gr} \quad \text{oder}$$

$$c_1 = c_\infty \cdot e^{\frac{\gamma k}{RT}\frac{M}{gr}} \tag{4}$$

J. J. P. Valeton (20) zeichnete auf Grund dieser Verhältnisse das Diagramm (Fig. 7) unter Einsetzung der beiden von Hulett (17) ge-

fundenen Wertepaare für die Korngröße $2 \cdot 10^{-8}$ und $0{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm und die entsprechenden Konzentrationen von 15,33 und 18,2 Millimol pro Liter. Die Sicherheit dieser Werte ist im Vorausgehenden bereits diskutiert. Ersichtlich läßt sich der Vorgang der Sammelkristallisation an Hand dieses Diagramms gut erklären. Sind Gipskörner mit sehr verschiedenen, aber durchgehends über $2 \cdot 10^{-4}$ cm großen Radien in einer 15,33 Millimol pro Liter haltigen Lösung, so besteht praktisch Gleichgewicht. Sind aber außerdem noch kleinere Teilchen vorhanden, so werden dieselben gelöst, die Konzentration steigt über 15,33 und

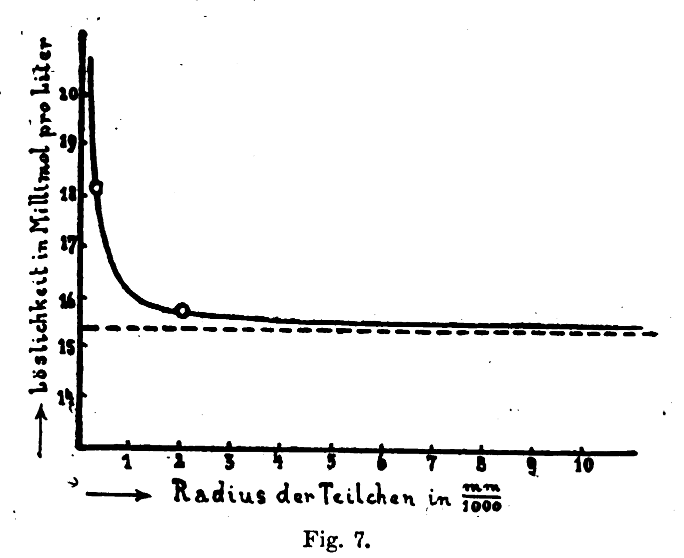


Fig. 7.

die größeren Partikel wachsen in der für sie übersättigten Lösung bis zur völligen Aufzehrung der kleineren.

Für Gips konnte Hulett die Konzentration von 18,2 Millimol pro Liter nicht überschreiten, auch wenn durch Vermischen mit Quarzpulver die Korngröße noch heruntergesetzt wurde. Für Schwerspatpulver wurde eine solche Grenze nicht erreicht.

Gegenüber diesen Ergebnissen entsteht die Frage, ob die von Valeton gezeichnete Kurve links von $2 \cdot 10^{-4}$ wenigstens dem Sinne nach den Tatsachen entspricht. Die in der Formel wichtige Größe γ ist definitionsgemäß gleich der Arbeit die gegen die Gesamtanziehung der Körperteilchen bei der Bildung der Oberfläche geleistet wird. Sie war als eine von den Dimensionen der Partikel unabhängige Konstante eingeführt worden auf Grund der von Ostwald (21) angestellten Über-

legungen. In der Ostwaldschen Fig. 8 liegt das Teilchen P in der Oberfläche. Der auf das Körperchen ausgeübte Binnendruck wird nun wegen der praktisch begrenzten Reichweite der Molekülanziehungskräfte bloß von den innerhalb des Kreises $W_1 W_2$ liegenden Flüssigkeitsteilchen erzeugt. Ersichtlich wird γ unabhängig von den Dimensionen des Körpers, solange der Radius von $W_1 W_2$ ihnen gegenüber als sehr klein angenommen werden kann. γ muß jedoch kleiner werden, wenn das Verhältnis des Radius von $W_1 W_2$ zu den Abmessungen des Körpers merkliche Werte erreicht. In dem Valetonschen Diagramm Fig. 7 ist sonach auch thermodynamisch das links von $2 \cdot 10^{-4}$ liegende Kurvenstück unsicher.

Weitere Aufschlüsse sind von den Löslichkeitsbestimmungen in diesem Gebiete schon deshalb nicht zu erwarten, weil die mikrosko-

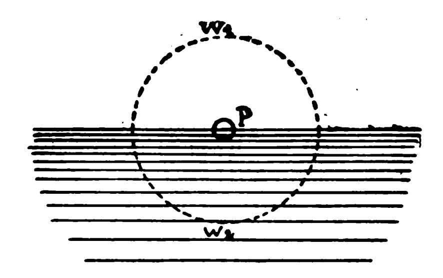


Fig. 8.

pische Messung der Korndurchmesser unmöglich wird. Wenigstens qualitativ ist ein Einblick auf ganz anderem experimentellem Wege zu erreichen. Ostwald (21) leitet für einen kugeligen Körper mit dem Radius r ab, daß der durch die Spannung des Oberflächenhäutchens ausgeübte Binnendruck $p = \frac{2\gamma}{r}$ beträgt. Für sehr kleine Teilchen müßten auf diese Weise merkliche Kompressionen entstehen. Nach der Debye-Scherrerschen röntgenometrischen Methode können nun die Raumgitterkonstanten auch sehr hochdisperser Teilchen gemessen und der durchschnittliche Korndurchmesser geschätzt werden. Der erwartete Erfolg tritt an den bis jetzt vorliegenden Resultaten nicht hervor. So fand Kyropoulos (22) an gealtertem Kieselsäuregel mit offenbar sehr kleinem Korndurchmesser die für Tridymit charakteristische Anordnung der Atome. Veränderung der Gitterkonstanten wurde nicht bemerkt. Besonders hochdispers war wohl der von Debye und

Scherrer (23) untersuchte Ruß, der durch Verbrennen sehr verschiedener Substanzen hergestellt wurde. Die Banden des Röntgenphotogramms entsprechen nahezu den für Graphitpulver erhaltenen. Nach Angaben der Verfasser sind Abweichungen vorhanden, denen Dichteänderungen bis zu 10 Proz. entsprechen würden. Soviel aus dem beigegebenen Diagramm zu ersehen ist, liegen die Fehler jedoch nicht gleichsinnig und dürften demnach wohl auf andere Umstände zurückzuführen sein.

VIII. Das molekulare Feld als Ursache der Sammelkristallisation.

Durch die Experimente Othmers (24) ist deutlich geworden, daß ein eigentliches metastabiles Gebiet überkalteter Schmelzen nicht existiert, d. h. es gibt keine unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur, in der spontane Keimbildung von vornherein ausgeschlossen ist, nur die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Keim in der Zeiteinheit bildet, wird sehr gering. Dies Resultat dürfte auch auf Lösungen anwendbar sein. Daß nun in solchen Lösungen mit geringen Übersättigungen ein wachstumsfähiger Keim spontan entstehe, ist nach den durch die Formel 4 gegebenen Verhältnissen nur möglich, wenn der Keim in statu nascendi sogleich die Größe besitzt, welche mit der gegebenen Konzentration mindestens im Gleichgewicht ist. Johnsen (25) hat unter Einsetzung eines aus den Hulettschen Messungen für Gips abgeleiteten mittleren Wertes der Oberflächenenergie die minimal zulässige Grenze eines Keims für eine um 13 Proz. übersättigte Natriumchloratlösung bestimmt und fand die Kantenlänge einer solchen, in Würfelform angenommenen Partikel gleich 10^{-4} cm. Wenn eine solche Lösung spontan kristallisiert (was immerhin vorkommt), so müßten sich also ohne vorausgehende geringere Partikelgröße die Atome eines 10^{-12} cm³ großen Kristallvolumens zufällig zusammengefunden haben. Da nun die Atomabstände höchstens $5 \cdot 10^{-8}$ cm betragen, so wären dies $8 \cdot 10^{9}$ Atome. Ein zufälliges, geordnetes Zusammentreten so vieler Einzelpartikel ist kaum vorstellbar. Johnsen fand die Größe dieses Würfels in Übereinstimmung mit der von Ostwald gemessenen Impfschwelle (Minimalbetrag der noch impfend wirksamen Substanz), Ostwald (26) hatte einen Tropfen sehr verdünnter Lösung in einer Platinöse eingedampft und die Impffähigkeit des so präparierten Drahtes untersucht. Johnsens Rechnung stimmt nun mit der von Ostwald gefundenen Impfschwelle nur unter der Annahme überein, daß sich am Platindraht beim Verdunsten des Tropfens ein einziger $NaClO_3$-Würfel

gebildet habe, was nach den sonstigen Erfahrungen über Kristallisation vermutlich auch in erster Annäherung nicht der Fall war.

Diese Widersprüche unterstützen nun neuere Vorstellungen.

Im Zusammenhalt mit den anderen Erfahrungen über Wachstum und Lösung der Kristalle ergibt sich, daß die Kräfte, die ein Atom in den Knotenpunkten des bezüglichen Raumgitters festhalten oder bei geringer Entfernung hieraus wieder in die Ruhelagen zurücktreiben, abwärts von einer bestimmten Grenzgröße oder bei der Störung des Gitters durch Dehnen oder Verbiegen geringer werden. Deshalb werden die Atome eines verdrückten Kristalls von dem intakt gebliebenen Kristall bei direkter Berührung in das normal gebliebene Raumgitter

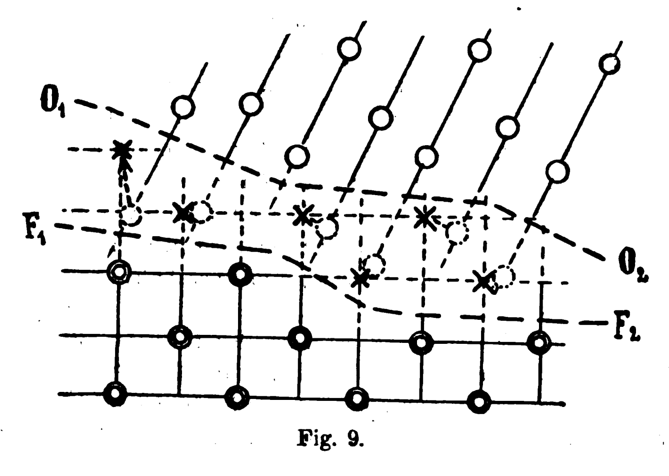


Fig. 9.

aufgenommen, auch wenn der aufzehrende Kristall geringere Dimensionen besitzt. In Fig. 9 sind die mit zwei Kreisen umfaßten Gitterknoten Ruhelagen der Atome des normal gebliebenen Kristallkornes, $F_1 F_2$ sei die Grenzfläche, in der eine solche Partikel an eine im übrigen gleiche, aber längs der Gleitflächen verdrückte Partikel angrenzt. Die von dem normalen Kristall ausgehenden Kräfte zwingen nun die Atome des angrenzenden gestörten Kristalls in die dem normalen Raumgitter entsprechenden Lagen hinein. Die Grenze $F_1 F_2$ hat sich nach einer gewissen Zeit bis $O_1 O_2$ vorgeschoben. Die mit punktierten Kreisen umfaßten Ruhelagen der Atome des gestörten Kristalls sind in die mit Kreuzen bezeichneten Lagen gezogen worden.

Analog vollzieht sich der Vorgang, wenn statt des gestörten Kristalls ein gegenüber dem aufzehrenden Teilchen gedrehtes Raumgitter mit geringeren Dimensionen vorhanden ist.

Befinden sich verschieden große Teilchen in ihrer Lösung oder ihrem Dampfe, so werden gleichzeitig Atome aus dem Dampf (oder aus der Lösung) von dem molekularen Feld des Kristalls erfaßt, während andere bereits an dem Partikel haftende Atome durch die thermische Bewegung aus dem Felde des Kristalles in die Lösung oder in den Dampf hinausgestoßen werden. Die Zahl der pro Zeit- und Oberflächeneinheit zu- und weggeführten Atome ist außer von der Konzentration des Atoms in der Lösung von der Stärke des an der Kristalloberfläche herrschenden Feldes in der Weise abhängig, daß die Zahl der zugeführten Partikel mit der Intensität des Feldes wächst, die Zahl der weggeführten abnimmt. Gleichheit der zugeführten und weggeführten Partikel tritt für ein Kristallkorn so geringer Ausdehnung, daß das Oberflächenfeld dadurch bereits geringer geworden ist, demnach erst bei höherer Konzentration ein. In welchem Maße die zugehörige Sättigungskonzentration mit abnehmender Atomzahl der Partikel wächst, läßt sich nicht angeben. Jedenfalls ist die Konzentrationszunahme geringer, als dies Gleichung 4 fordert. Außerdem darf man wohl annehmen, daß der Schwellenwert merklicher Konzentrationszunahme erst bei sehr viel geringeren Abmessungen erreicht wird als dies aus den Hulettschen, Ostwaldschen Messungen und der Johnsenschen Untersuchung hervorzugehen scheint.

Von besonderer Bedeutung ist noch der Umstand, daß auch der modifizierte Ansatz für die mit sehr kleinen Partikeln im Gleichgewicht befindliche Konzentration nur als Durchschnittsformel für viele Partikel und ausgedehnte Zeiten gilt. Für größere Partikel sind die Abweichungen von der Durchschnittsformel gering. Für sehr kleine werden die Fehler pro Zeiteinheit und Einzelpartikel immer größer, so daß das Schicksal des einzelnen Kristallkörnchens in abgegrenzter Zeit auch durch den modifizierten Ansatz nicht mehr bestimmt ist.

Für sehr viele Partikel ist die zugehörige Sättigungskonzentration wohl durch die als einheitlich angenommene Partikelgröße der in der Lösung befindlichen Kristallkörner bestimmt. Aber für das einzelne Korn ist deshalb die Möglichkeit, auch bei Konzentrationen zu wachsen, die seinen Dimensionen nach zu klein sind, nicht ausgeschlossen, wenngleich die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses mit abnehmender Konzentration abnimmt. Wir gelangen hierdurch zu einer Vorstellung der spontanen Keimbildumg, die einerseits Othmers experimentellen Daten gerecht wird, andrerseits die bei der spontanen Keimbildung sich ergebende unwahrscheinliche Forderung von Zufallsbildungen sehr vielatomiger Kristallkeime umgeht.

Zahlenmäßig lassen sich die bekannt gewordenen Beispiele für Sammelkristallisation nur zur Schätzung des Schwellenwertes ausnützen, von welchem an die Abnahme der auf das Atom ausgeübten Anziehungskräfte merklich wird. Beim wachsenden Wolframdraht steht eine Kristallfläche von ungefähr $625 \cdot 10^{-8}$ cm^2 einem vermutlich kugelförmigen Teilchen von $1 \cdot 10^{-10}$ cm^2 Querschnitt gegenüber. Bei den auskristallisierenden Silbersolen besitzen die zu größeren Komplexen zusammentretenden Teilchen einen Querschnitt von ungefähr $3 \cdot 10^{-11}$ cm^2.

Die gewalzten Metalle lassen eine Größenbestimmung der nahezu in Ordnung gebliebenen und für die neueinsetzende Kristallisation als Zentren dienenden Raumgittterpartien nicht zu.

Bei den Nichtmetallen sind die Korngrößenmessungen im allgemeinen zweifelhaft. Die Untersuchungen am Gips dürften wegen der Möglichkeit einer während des Experimentes eingetretenen Modifikationsänderung auszuscheiden sein. Die zur Sammelkristallisation befähigten Körnchen von Baryt besitzen einen ungefähren Querschnitt von 10^{-10} cm^2.

Der Größenordnung nach stimmen diese Ergebnisse mit den übrigen kristallographischen Beobachtungen überein. Die geschilderten Verhältnisse müßten nämlich auch eine Verrundung der Ecken und Kanten gewachsener Kristalle herbeiführen. Genaue mikroskopische Untersuchungen ließen jedoch bei Metallen (Wolfram) und Nichtmetallen (Alaun, Hämin) Kanten und Ecken erkennen, die innerhalb der Auflösungsgrenzen des Mikroskopes also bis $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm vollkommen scharf schienen.

Einen gewissen Gegensatz hierzu bilden die von Grandjean (27) gemachten Beobachtungen. Nach Grandjean erfährt ein auf die feste Kristallfläche aufgesetzter Tropfen kristalliner Flüssigkeit auch über den Isotropiepunkt hinaus zwangsweise Parallelrichtung der Flüssigkeitsmoleküle durch das molekulare Feld des festen Kristalls. Die Wirkung erstreckt sich bis auf 10 μ Entfernung von der festen Kristalloberfläche. Vermutlich kommt die unerwartet große Reichweite dadurch zustande, daß die Moleküle der Flüssigkeit sich regelmäßig zum Felde des festen Kristalls orientieren und dieses selbst dadurch verstärkt wird.

Literatur.

1. Curie, Bull. soc. minér. **VIII**, 145, 1885.
2. G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. **34**, 512, 1901.
3. J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übers. Ostwald 1892.
4. A. Ritzel, Zeitschr. f. Krist. **49**, 152, 1911.

5. F. Becke, Min.-petr. Mitt. **5**, 457, 1883; **6**, 273, 1885; **7**, 200 1885; **8**, 239, 1886; **11**, 349, 1890; N. Jahrb. f. Min. **26**, 403, 1907.
6. A. Johnsen, Auflösung und Wachstum der Kristalle, Vortrag, Leipzig 1910.
7. R. Gross, Abh. d. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. **35**, IV, 163ff.
8. R. Gross und N. Blaßmann, N. Jahrb. f. Min. 1918, Heft 3.
9. Debye, Phys. Zeitschr. **18**, 483, 1917.
10. Schröter, Zeitschr. für Beleuchtungswesen **23**, 94, 1917.
11. Félix Robin, Journ. d. physique 1914, p. 37.
12. —, Bull. de la Soc. d'encouragement, août 1912.
13. —, Revue de métallurgie, juin 1913.
14. A. Becker, Tscherm. min.-petr. Mitt. N. F. **7**, 122, 1886.
15. F. Rinne und H. Boeke, Tscherm. min.-petr. Mitt. **17**. 393, 1903.
16. Emden, Über das Gletscherkorn, Zürich 1892.
17. Hulett, Zeitschr f. phys. Chemie **37**, 385, 1901.
18. Mylius und Wrochem, Wiss. Abh. d. phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 495, 1900.
19. G. Friedel und E. Sarasin, Bull. soc. min. d. France **8**, 304, 1885.
20. J. J. P. Valeton, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. Leipzig **67**, 1, 1915.
21. Wilh. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1909.
22. Kyropoulos, Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie **99**, 3, 197, 1917.
23. P. Debye und P. Scherrer, Phys. Zeitschr. **18**, 291, 1917.
24. P. Othmer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**, 209, 1915.
25. Johnsen, Zentralbl. f. Min. 1917, S. 87.
26. Wilh. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie **22**, 289, 1897.
27. F. Grandjean, Comptes rend. d. l'Acad. d. sc. **164**, **11**, 341, 1917.
28. F. Cohen, Mitt. a. d. Mat. wiss. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen 1888, 52.

(Eingegangen 8. Oktober 1918.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

H. J. van der Bijl, Theoretical considerations concerning ionization and single-lined spectra. Phys. Rev. **10**, 546—556, 1917.

M. Ernst, Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle. 28 S. Diss. Leipzig 1917.

A. L. Hughes, The emission of electrons in the selective and normal photoelectric effects. Phys. Rev. **10**, 490—494, 1917.

A. L. Hughes and **A. A. Dixon,** The ionizing potentials of gases. Phys. Rev. **10**, 495—514, 1917.

J. J. Nolan, The nature of the ions produced by the spraying of water. Proc. Roy. Soc. **94**, 112—136, 1918.

A. Righi, Sulla ionizzazzione prodotta dai raggi X nel campo magnetico. Mem. di Bologna 1917.

A. Righi, Sur l'ionisation produite par les rayons X en champ magnétique. Ann. de phys. **8**, 159—186, 1917.

A. Righi, On the theory of magneto-ionisation. Nat. **100**, 224, 1917.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

E. Freda e **N. Mortara,** Sulla caratteristica dell' arco cantante nei regimi cui corrispondono diverse emissioni spettrali. Cim. **13**, 297—317, 1917.

C. E. Guye, Théorie de la rotation de la décharge électrique sous l'influence du champ magnétique. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 489—491, 1917.

L. Hartshorn, The discharge of gases under high pressures. Proc. Roy. Soc. **94**, 155—165, 1918.

V. Pieck, Über die Vorgänge im sogenannten Löschfunken. Ann. d. Phys. **54,** 197—244, 1917.
H. Salinger, Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstroms. Ann. d. Phys. **54,** 296—322, 1917.
E. H. Warner, The pressure increase in the corona. Phys. Rev. **10,** 483 bis 489, 1917.
H. Zickendraht, Courbes d'accouplement pour différentes longueurs d'étincelles. Arch. sc. phys. et nat. **39,** 442—443, 1915.

3. Elektrische Strahlen.

K. Birkeland, Les rayons corpusculaires du soleil qui pénètrent dans l'atmosphère terrestre, sont ils negatifs ou positifs? Arch. sc. phys. et nat. **41,** 22—37, 109—124, 1916.
C. E. Guye et **C. Lavanchy,** Vérification expérimentale de la formule de Lorentz-Einstein par les rayons cathodiques de grande vitesse. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 334—336, 1915.
E. Meyer et **H. Schüler,** Sur la formation des rayons cathodiques. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 472, 1917.
S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtemission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 9—15, 1918.
J. Stark, M. Görcke u. **M. Arndt,** Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **54,** 81 bis 110, 1917.
M. Wolfke, Sur un nouveau rayonnement secondaire des rayons canaux. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 467—468, 1917.

4. Die Ionen in Metallen.

B. Beckman, Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand von Tellur. Ann. d. Phys. **54,** 182—196, 1917.
H. Greinacher et **H. A. Kraehenbühl,** Recherches sur des cellules de sélénium avec du courant alternatif. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 472—475, 1917.
C. W. Heaps, Resistance and magnetization. Phys. Rev. **10,** 366—367, 1917.
A. W. Smith, The reversal of the Hall effect in alloys. Phys. Rev. **10,** 358 bis 365, 1917.
S. Weber, Die Methode von Martin Knudsen zur Bestimmung des Verhältnisses von Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung der Metalle nebst einigen physikalischen Konstanten des Wolframs. Ann. d. Phys. **54,** 165—181, 1917.

5. Ionisation in Elektrolyten.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

J. Stock, Beiträge zur Kenntnis der elektrischen Endosmose. Krak. Anz. 1914, 95—106.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

T. K. Chinmayan, Resonance radiation and quantum theory. Nat. **100,** 284 bis 285, 1917.

L. Flamm, Zum gegenwärtigen Stand der Quantentheorie. Phys. Zeitschr. **19,** 116—128, 1918.

J. Kunz, Détermination de la charge élémentaire d'électricité par les propriétés ferromagnétiques et le magnéton. Arch. sc. phys. et nat. **39,** 488 bis 493, 1915.

P. Lenard, Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 117—136, 1918.

A. Piccard, A propos du magnéton, réponse à M. Jacob Kunz. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 278—283, 1915.

F. Reiche, Zur Quantentheorie des Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **54,** 401—436, 1917.

A. Schidlof, Recherches récentes sur la charge de l'électron et sur la valeur du nombre d'Avogadro. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 339—340, 1915.

A. Schidlof et **I. Murzynowska,** La loi de chute d'une sphérule d'huile dans l'air et la charge de l'électron. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 386—399, 486 bis 504, 1915.

J. Stark, Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren. Ann. d. Phys. **54,** 111—116, 1917.

A. Targonski, La question des sous-électrons; le mouvement brownien dans les gaz. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 340—342, 1915.

Th. Wereide, Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung. Ann. d. Phys. **54,** 323—324, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

K. Beck, L'énergie d'aimantation des cristaux de fer. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 461—465, 1917.

B. Cabrera et **M. Marguina,** Magnétochimie des composés du chrome; sulfate et nitrate chromiques. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **15,** 199—209, 1917.

B. Cabrera et **E. Moles,** La magnétochimie des sels de cuivre et la théorie du magnéton. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 284—290, 1915.

P. E. Charbuliez, Über den Magnetisierungskoeffizienten von Kuprisalzen in sehr verdünnter Lösung. 55 S. Diss. Zürich 1917.

F. Erhardt, Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen. Ann. d. Phys. **54,** 41—60, 1917.

L. O. Grondahl, Experimental evidence for the Parson magneton. Phys. Rev. **10,** 586—588, 1917.

R. Hadfield, C. Chéveneau and **Ch. Géneau,** A contribution to the study of the magnetic properties of manganese and of some special manganese steels. Proc. Roy. Soc. **94,** 65—87, 1917.

A. Piccard, Méthode de mesure pour la détermination de l'aimantation en

fonction de la température et du champ. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 466, 1917.

A. Piccard et **O. Bonazzi**, Une mesure de la susceptibilité des gaz diamagnétiques. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 446—450, 1915.

A. Piccard et **A. Carrard**, A. Calorimètre adiabatique. C. Calorimétrie des ferro-magnétiques. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 450—451, 1915.

A. Piccard et **E. Charbuliez**, Une nouvelle méthode de mesure pour l'étude des corps paramagnétiques en solution très étendue. Arch. sc. phys. et nat. **40**, 342—344, 1915.

F. Reiche, Zur Quantentheorie des Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **54**, 401—406, 1917.

G. F. Stradling, The introduction of the word „magneton". Nat. **100**, 224 bis 225, 1917.

F. Tank, Nachwirkungsstrom und dielektrischer Wechselstromverlust. Bemerkungen zur Arbeit des Herrn Ulfilas Meyer „Zur Theorie der dielektrischen Nachwirkung". Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 3—8, 1918.

A. Trümpler, Die Magnetisierungskoeffizienten der Kobaltosalze in wässeriger Lösung im Hinblick auf die Magnetonentheorie. 55 S. Diss. Zürich 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

F. Conrad, Untersuchungen von Strahlungseigenschaften einzelner Lichtquellen mit Hilfe objektiver Photometrie. Ann. d. Phys. **54**, 357—400, 1917.

W. Gerlach, Kritisch-experimentelle Untersuchungen über absolute Strahlungsmessungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 137—158, 1918.

A. Hagenbach, Une nouvelle loi de dispersion rotatoire des séries homologues. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 443—447, 1915.

E. P. Hyde, F. E. Cady and **W. E. Forsythe**, Color temperature scales for tungsten and carbon. Phys. Rev. **10**, 395—411, 1917.

C. E. Mendenhall, A determination of the Planck radiation constant C_2. Phys. Rev. **10**, 515—524, 1917.

H. Senftleben u. **E. Benedict**, Über die optischen Konstanten und die Strahlungsgesetze der Kohle. Ann. d. Phys. **54**, 65—78, 1917.

J. F. Tristan et **G. Michand**, L'absorption des radiations ultraviolettes par l'iode et les dérivés iodés du méthane en dissolution dans l'alcool éthylique. Bull. soc. chim. **421**, 207—211, 1917.

A. G. Worthing, The true temperature scale of tungsten and its emissive powers at incandescent temperatures. Phys. Rev. **10**, 377—394, 1917.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. L. Howes and **D. T. Wilber**, The fluorescence of four double nitrates. Phys. Rev. **10**, 348—357, 1917.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. 1. Teil. Einleitung; Gang der Untersuchung; Theorie. Sitzber. Heidelb Akad. 1917, 5. Abh., 45 S.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. 2. Teil. Messungen der Ausleuchtung und Tilgung. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 7. Abh., 33 S.

S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtemission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 9—15, 1918.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. J. van der Bijl, Theoretical considerations concerning ionization and single-lined spectra. Phys. Rev. **10,** 546—556, 1917.

M. Born, Über die Zerstreuung des Lichtes in H_2, O_2 und N_2. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 16—32, 1918.

A. de Gramont, Recherches sur le spectre de lignes du titane et sur ses applications. C. R. **166,** 94—99, 1918.

A. Hagenbach et **E. Frey,** Recherches spectroscopiques sur la décharge annulaire sans électrode produite par des oscillations électriques. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 470—471, 1917.

T. Heurlinger, Über die Struktur einer Klasse von Bandenspektren. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 4, 1917.

A. M. Johanson, Eine neue Formel für Berechnung von Serien in Linienspektren. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 6, 1917.

K. W. Meißner, Sur les régularités présentées par le spectre du néon. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 475, 1917.

Ch. F. Meyer, The wave-length of light from the spark which excites fluorescence in nitrogen. Phys. Rev. **10,** 575—579, 1917.

S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtmission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 9—15, 1918.

P. de Rubies, Nouvelles raies du cuivre et de l'argent dans le spectre de l'arc. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **15,** 215—222, 1917.

C. Sañudo, Nouvelles raies spectrales de l'argent. Soc. Esp. Ph. Ch. **15,** 222 bis 230, 1917.

J. Stark, Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren. Ann. d. Phys. **54,** 111—116, 1917.

J. Stark, M. Görcke u. **M. Arndt,** Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektruns der Wasserstoff-Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **54,** 81 bis 110, 1917.

R. J. Strutt, Duration of luminosity of electric discharge in gases and vapours: Further studies. Proc. Roy. Soc. **94,** 88—99, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Bergholm, Langevins teori för elektrisk dubbelbrytning tillämpad på binära vätsneblandningar. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 3, 1917.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. St. Allen, Characteristic frequency and atomic number. Proc. Roy. Soc. **94,** 100—111, 1917.

C. S. Brainin, An experimental investigation of the total emission of X-rays from certain metals. Phys. Rev. **10,** 461—472, 1917.

J. Brentano, Recherches spectrales sur les rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 469—470, 1917.

P. Cermak, Zur Frage der Erzeugung möglichst harter Röntgenstrahlen. Die Naturwiss. **6,** 139—142, 1918.

P. Debye u. P. Scherrer, Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle. Gött. Nachr. 1917, S. 180—188.

R. Glocker, Absorptionsgesetze für Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **19,** 66 bis 72, 1918.

H. Guilleminot, Dosimétrie et X-radiothérapie: Choix du rayonnement optimum. C. R. **165,** 672—674, 1917.

H. Guilleminot, Nouvel appareil fluorométrique pour les dosage des rayons X. C. R. **165,** 701—703, 1917.

M. Lang, Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen. 41 S. Frankfurt a. M. 1917.

A. Muller, Tube à rayons X pour recherches de laboratoire. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 89—92, 1917.

P. T. Weeks, A determination of the efficiency of production of X-rays. Phys. Rev. **10,** 564—574, 1917.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. St. Allen, Characteristic frequency and atomic number. Proc. Roy. Soc. **94,** 100—111, 1917.

C. Chéneveau, Sur une relation entre les propriétés réfractives et la constitution chimique des corps gras. C. R. **165,** 1060—1062, 1917.

G. Ciamician e M. Padoa, Considerazioni sulla natura dell' affinità chimica e della valenza degli atomi. Lincei Rend. **26,** 165—173, 1917.

A. C. Crehore, Theory of crystal structure, with application to twenty crystals belonging to the cubic or isomeric system. Phys. Rev. **10,** 432 bis 460, 1917.

P. Debye, Der erste Elektronenring der Atome. Gött. Nachr. 1917, 236 bis 239.

A. Hartmann, Sur un modèle de l'atome du lithium. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 463—464, 1917.

I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Liquids. Chem. News **116,** 252—256, 261—263, 274 bis 276, 287—288, 300—304, 316—317, 1917; **117,** 2—5, 16—18, 29—32, 1918.

O. Lehmann, Die Hauptsätze der Lehre von den flüssigen Kristallen. Phys. Ztschr. **19,** 73—80, 88—100, 1918.

P. Niggli, Kristallstruktur und Chemismus. Vierteljahrschr. Naturf. Ges. Zürich **62,** 242—274, 1917.

A. Perrier, Les orientations moléculaires en physique et en cristallographie. Esquisse sur une hypothèse féconde et ses conséquences. Arch. sc. phys. et nat. **45,** 73—99, 1918.

M. Sandoz, Rapports de la constitution des matières colorantes et leurs spectres d'absorption dans le spectre visible. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 495—496, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

R. J. Strutt, Duration of luminosity of electric discharge in gases and vapours: Further studies. Proc. Roy. Soc. **94,** 88—99, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

H. v. Euler u. O. Svanberg, Zur Kenntnis der Ionenwirkungen. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **6,** Nr. 14, 14 S., 1917.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Baur, Über die Photolyse der Uranylsalze. Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **62,** 201—206, 1917.

Ch. Ries, Neuere Forschungen über die Farbenempfindlichkeit des Selens. Zeitschr. f. Feinmech. **26,** 25—28, 34—37, 1918.

Ch. Ries, Photophorese und Lichtempfindlichkeit. Ztsch. f. Feinmech. **25,** 191—192, 201—202, 1917.

T. Swensson, On changes of potential in an oxidizing agent by ultra-violet light. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **6,** Nr. 12, 32 S., 1917.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

H. J. Folmer, A new electrometer, specially arranged for radioactivity investigations. Part II. Proc. Amsterdam **20,** 684—695, 1918.

H. Lachs, M. Nadratowska u. L. Wertenstein, Versuch zur Trennung isotoper Elemente mit Hilfe der fraktionierten Diffusion. C. R. Soc. des Sc. de Varsovie **9,** 670—672, 1917.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

A. Piccard, Origine de l'actinium. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 466—467, 1917.

P. Zeeman, Some experiments on gravitation. The ratio of mass to weight for crystals and radioactive substances. Proc. Amsterdam **20,** 542—553, 1918.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

H. J. Folmer and **A. H. Blaauw,** Researches into the radioactivity of the lake of Rockanje. Proc. Amsterdam **20,** 714—735, 1918.

A. Gockel, Sur le rayonnement pénétrant. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 344 bis 345, 1915.

V. F. Hess u. **W. Schmidt,** Über die Verteilung radioaktiver Gase in der freien Atmosphäre. Phys. Ztschr. **19,** 109—114, 1918.

P. Ludewig, Die durchdringende radioaktive Strahlung in der Atmosphäre. Die Naturwiss. **6,** 89—92, 101—103, 1918.

J. Olujic, Beiträge zur Messung der Radiumemanation in der Atmosphäre. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 158—194, 1918.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 4.

Die Rolle der Bildkraft in der Thermodynamik der Glühelektronen.

Von **M. v. Laue.**

Als wir es in zwei vorhergehenden Arbeiten[1]) unternahmen, die Theorie der Glühelektronen namentlich in thermodynamischer Beziehung begrifflich zu klären, blieb eine Frage noch ungelöst, nämlich die, welche Rolle die Bildkraft dabei spielt, die das einzelne Elektron von der leitenden Elektrodenfläche erfährt. Wir machten uns damals nur klar, daß diese von der Temperatur unabhängige, mit wachsendem Abstand von der Elektrode schnell abnehmende Anziehung gegenüber den anderen, mit wachsender Temperatur sehr schnell steigenden Kräften schließlich einmal zu vernachlässigen ist, und beschränkten deshalb die Gültigkeit unserer Formeln auf hinreichend hohe Temperaturen, und, soweit sie die Verteilung der Elektronen betrafen, auf hinreichenden Abstand von der Elektrode. Jetzt können wir erfreulicherweise zeigen, daß die Sorge um die Bildkraft und ihren Einfluß überflüssig war. Sobald die Raumladungen so groß sind, daß sie ein zeitlich unveränderliches Potential hervorrufen, — und diese Voraussetzung lag allen unseren Ausführungen zugrunde —, ist die Bildkraft in diesem Potential und der aus ihr abgeleiteten Feldstärke mit enthalten. Wir benutzen zum Beweise lediglich die unbestreitbare Tatsache, daß an ebenen oder schwach gekrümmten Elektroden dies Potential und infolgedessen

1) M. v. Laue, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 15, 205 und 257, 1918. Dort ist leider Fig. 7 auf den Kopf gestellt und in den Gleichungen 39) und 40) auf S. 269 die Dimension in Zentimetern falsch angegeben; es muß $cm^{-\frac{3}{2}}$ heißen. Sachlich zu berichtigen ist eine Bemerkung in § 8 (Seite 251), derzufolge sich die Energie, die Gesamtladung und die Oberflächenspannung der dort betrachteten Oberflächenschichten nicht ändert, wenn die Elektronen zum Teil durch Gasmoleküle mit je einem negativen Elementarquantum als Ladung ersetzt werden. Das stimmt nur für die Gesamtladung und die Oberflächenspannung; zu der dort berechneten Energie tritt aber bei mehratmigen Gasen noch die Energie der Bewegungen innerhalb der Moleküle additiv hinzu.

auch die Dichte der Elektronen in Flächen, die zur Elektrode parallel sind, konstant ist.

Dann verläuft der Beweis einfach genug. Steht ein einzelnes Elektron einer leitenden Ebene im Abstande x gegenüber, so entstehen auf dieser induzierte Ladungen, welche nach außen wie eine positive Elementarladung ε wirken, die im Bildpunkte des Elektrons bezüglich dieser Ebene liegt. So findet man die Bildkraft

$$\frac{\varepsilon^2}{16\pi x^2}.$$

Liegt aber vor der leitenden Ebene eine ihr parallele dünne Schicht gleichmäßig, mit der Flächendichte N, verteilter Elektronen, so bilden deren Bildpunkte insgesamt eine ebensolche Schicht hinter jener Ebene, und zwischen der Ebene und der Schicht bildet sich ein elektrisches Feld aus, welches wenigstens in einigem Abstande von der Schicht homogen ist; die Feldstärke hat den Betrag $N\varepsilon$. Ohne uns auf den Verlauf des Feldes in größerer Nähe der Schicht einzulassen, schließen wir daraus, daß die Schicht pro Flächeneinheit die Anziehung $\frac{1}{2}(N\varepsilon)^2$ zur leitenden Fläche hin erfährt, daß also auf das einzelne Elektron im Mittel die Kraft $\frac{1}{2}N\varepsilon \cdot \varepsilon$ ausgeübt wird. Das ist aber dieselbe Kraft, welche sich aus dem Potential der Schicht berechnet, wenn man bedenkt, daß innerhalb der Schicht die mittlere Feldstärke vom erwähnten Betrage $N\varepsilon$ auf Null sinkt. Von einer noch hinzutretenden Bildkraft ist nicht die Rede.

Wir haben soeben die Verteilung der Elektronen über die Schicht als gleichmäßig bezeichnet; das bedeutet natürlich, daß die Wahrscheinlichkeit für die nach Zufall über die Schicht verteilten Elektronen überall die gleiche sein soll. Man könnte einwenden, daß nach dem Boltzmannschen Verteilungssatz die Wahrscheinlichkeit dort, wo schon ein Elektron liegt, für ein weiteres stark herabgesetzt ist. Um dem Rechnung zu tragen, verändern wir unsere Überlegung durch die der Wirklichkeit näher kommende, wenngleich immer noch vereinfachende Annahme, daß innerhalb eines Kreises vom Radius a um ein Elektron sich kein zweites befinden kann, daß aber außerhalb die Wahrscheinlichkeit überall die gleiche ist. Dann muß zwischen der Flächendichte N der Elektronen und dem Radius a die Gleichung

$$\pi N a^2 = 1 \tag{1}$$

bestehen.

Wir heben ein Elektron dieser Schicht hervor und wählen seinen Ort als Anfangspunkt eines Polarkoordinatensystems (r, ϑ) in der Schicht-

ebene. Nun denken wir uns Schichten von dem gleichen Verteilungsgesetz in vielen, sagen wir in M Exemplaren hergestellt. Alle diese superponieren wir übereinander, und zwar so, daß das hervorgehobene Elektron jedesmal mit einem Elektron der anderen Schichten genau zusammenfällt. (Diese rein logische Operation hat mit Fragen nach der Durchdringbarkeit der Elektronen natürlich nichts zu tun.) Da dann alle Ladungen unter sonst gleichen Umständen auf das M-fache wachsen, nehmen alle Kräfte den M^2-fachen Wert von dem im Einzelfall geltenden Mittelwert an. Durch Division durch M^2 finden wir also diese Mittelwerte.

Die Schicht, welche durch die Superposition entsteht, hat im Punkte $r = 0$ eine Ladung $-M\varepsilon$, im Kreise vom Radius a um ihn herum ist sie ganz leer, außerhalb dieses Kreises aber trägt sie vollkommen stetig verteilt eine Ladung von der Flächendichte $-MN\varepsilon$. Die Punktladung $-M\varepsilon$ erfährt von der Gesamtheit der Bildladungen die Anziehung senkrecht zur leitenden Ebene

$$\frac{M\varepsilon}{4\pi}\left[\frac{M\varepsilon}{4z^2} + MN\varepsilon \cdot 2z \cdot 2\pi \int_a^\infty \frac{r\,dr}{\sqrt{4z^2 + r^2}^3}\right],$$

und zwar gibt darin der erste Summand die Anziehung des Bildes $+M\varepsilon$ der Punktladung selbst, der zweite dagegen die Anziehung aller anderen Bilder. Durch Ausführung der Integration folgt dafür der Wert:

$$\frac{1}{16\pi}\left(\frac{M\varepsilon}{z}\right)^2 + \frac{N(M\varepsilon)^2 z}{\sqrt{4z^2 + a^2}} = \frac{1}{16\pi}\left(\frac{M\varepsilon}{z}\right)^2 + \frac{1}{2}N(M\varepsilon)^2\left(1 - \frac{1}{8}\frac{a^2}{z^2} + \cdots\right).$$

Bei Vernachlässigung der nicht hingeschriebenen Reihenglieder wird nach (1) daraus einfach $^1/_2 N(M\varepsilon)^2$; dividieren wir schließlich durch M^2, so finden wir in Übereinstimmung mit der obigen Rechnung für den Mittelwert der auf ein einzelnes Elektron ausgeübten Kraft

$$^1/_2 N\varepsilon \cdot \varepsilon.$$

Damit bestätigt sich, daß sich die Kraft vollständig aus dem Potential dieser Schicht ableiten läßt, ohne daß man noch außerdem eine Bildkraft zu berücksichtigen hätte.

Um aber die letzten etwaigen Bedenken zu zerstreuen, wollen wir umgekehrt die Kraft berechnen, welche die leitende Ebene von der Schicht erfährt. Wegen der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung muß sie im Betrage gleich der bisher besprochenen Kraftwirkung auf die Schicht sein. Nun endigt an jener Ebene ein Feld von der Stärke $N\varepsilon$, und dies übt einen Zug $^1/_2(N\varepsilon)^2$ auf sie aus. So groß muß also auch

die Kraft auf die Flächeneinheit der Schicht sein, so daß für das einzelne Elektron wieder $^1/_2 N\varepsilon \cdot \varepsilon$ als Anziehung folgt. Gerade bei dieser Umkehrung erkennt man aufs deutlichste, daß die Bildkraft keine Sonderrolle mehr spielen kann. Sobald also die Raumladungen so dicht sind, daß sie ein zeitlich unveränderliches Potential hervorrufen, gelten alle Überlegungen und Formeln der vorhergehenden Veröffentlichungen ohne weitere Einschränkung. Deshalb können wir jetzt auch die Konstante C und die anderen zahlenmäßig berechneten Größen um eine Stelle genauer angeben, als früher. Es ist nämlich

$$C = 7{,}80 \cdot 10^{-16} \,\mathrm{cm}^{-2} \,\mathrm{grad}^{-\frac{5}{4}}.$$

Der Zahlenfaktor der im Lorentzschen System gültigen Gleichung

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 T^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{kT}}$$

wird

$$\frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 = 4{,}05 \cdot 10^6 \,\mathrm{gr}^{\frac{1}{2}} \,\mathrm{cm}^{-\frac{3}{2}} \,\mathrm{sec}^{-1} \,\mathrm{grad}^{-\frac{3}{2}},$$

während bei der Benutzung des elektrostatischen Maßsystems an deren Stelle tritt:

$$\varrho_g = 2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R} \zeta^2 \tau^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k\tau}}$$

$$2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R} C^2 = 1{,}14 \cdot 10^6 \,\mathrm{gr}^{\frac{1}{2}} \,\mathrm{cm}^{-\frac{3}{2}} \,\mathrm{sec}^{-1} \,\mathrm{grad}^{-\frac{3}{2}}.$$

In einer Arbeit „Zur Theorie der Elektronen in Metallen" (in welcher sich übrigens, was der Titel verschweigt, eine grundlegend wichtige Verbesserung der statistischen Entropieberechnung nach Gibbs findet) leitet Debye[1]) aus der Bildkraft das Dasein einer elektrischen Doppelschicht an der Grenze eines Metalls gegen den leeren Raum her, deren negative Hälfte aus von der Bildkraft am Metall festgehaltenen Elektronen bestehen soll. Diesem Schluß vermögen wir jetzt nicht mehr ganz zuzustimmen. Liegt dort eine zeitlich unveränderliche Elektronenschicht, so ist es nicht die Bildkraft, sondern die aus dem Potential φ hergeleitete Kraft, die auf das einzelne Elektron wirkt; es liegen dann die Verhältnisse vor, die wir in den vorhergehenden Veröffentlichungen untersucht haben. Sind aber dazu zu wenig Elektronen außerhalb

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 33, 441, 1910. Bes. § 4.

des Metalls, so wirkt allerdings im äußersten Falle auf eins davon die oben angegebene Bildkraft; doch haben wir dann keine zeitlich unveränderlichen Verhältnisse, sondern ein starkes Schwanken, bei welchem an einem bestimmten Orte mehr oder minder selten wirklich ein Elektron auftritt. Die verhältnismäßige Häufigkeit dieses Ereignisses ist dann allerdings gemäß dem Boltzmannschen Verteilungssatz durch die potentielle Energie der Bildkraft bestimmt.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, November 1918.

(Eingegangen 28. November 1918.)

Über die experimentelle Erforschung der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgenstrahlen.

Von **R. Gross.**

(Mit 15 Figuren.)

1. Die Röntgenometrie als neue kristallographische Forschungsmethode.

Der Kristallograph hatte bereits vor dem Jahre 1912 hypothetische Anschauungen über die atomistische oder molekulare Struktur der Kristalle herausgearbeitet, die — wie sich später zeigte — den tatsächlichen Verhältnissen sehr nahe kamen. Der Weg, auf dem diese Vorstellungen errungen wurden, war mühsam und langwierig. Auch konnte man sich des Gefühles nicht erwehren, daß mit dem Abschluß der mathematischen Strukturlehre eine gewisse Stagnation eingetreten war: In den Köpfen der einzelnen Forscher malte sich das physikalische Strukturbild immerhin in sehr verschiedener Weise und es schien zweifelhaft, ob auf diesem Wege einer der Ansichten zum Siege verholfen

werden könnte. Die hier noch bestehende Unsicherheit hat dann die Auswertung und Aufreihung der zahlreichen kristallographischen Messungsergebnisse nach innersten physikalischen Zusammenhängen unterbunden.

Diese Symptome sind seit dem Jahre 1912 verschwunden, wo man das röntgenometrische Experiment als Schiedsrichter über die einzelnen Strukturhypothesen einsetzte. Nicht als ob das Geheimnis des Kristallbaues durch die schöne neue Untersuchungsmethode bereits gelöst wäre! Das Ziel steht noch fern, aber mit jedem Experiment kommen wir ihm ein Stück näher.

Im Gefolge dieser Entwicklung sind Kristallographie und Physik einander noch näher gerückt als vordem, oder richtiger: die Kristallographie ist vollständig Physik geworden. Es gibt Kristallographen, die diese Erscheinung im Sinne der Arbeitsteilung als unpraktisch empfinden. Aber die Natur respektiert die menschliche Einteilung in Wissensgebiete nicht, und man wird also auch vom Kristallographen verlangen müssen, daß er die Zusammenhänge unter seinen Beobachtungen als spezialisierter Physiker unter Überwindung mathematischer Schwierigkeiten soweit wie möglich verfolgt. Beschränkt sich doch auch der Astronom nicht etwa darauf zu messen und die Resultate dem Mathematiker zur Berechnung auszuliefern! Ebensowenig begnügt sich der Petrograph mit Notizen über das Zusammenvorkommen von Mineralien unter Hintansetzung chemisch-physikalischer Zusammenhänge.

Wie wichtig die Röntgenometrie für die Kristallographie ist, erkennt man aus der Tatsache, daß die Vertiefung rein kristallographischer Vorstellungen der Verfeinerung röntgenometrischer Meßmethoden durchaus parallel geht. Die drei prinzipiell verschiedenen, für die Strukturforschung gebräuchlichen Anordnungen knüpfen sich unter Vernachlässigung der chronologischen Reihenfolge an die Namen

a) Bragg,
b) Laue,
c) Debye-Scherrer.

2. Die Braggsche Methode.

Am einfachsten zu überblicken ist jedenfalls die von den englischen Forschern W. H. und W. L. Bragg mit großem Erfolg verwendete Methode. Die Braggs stellten einen Kristall K (siehe Fig. 1) in bezug auf die zu untersuchende Oberfläche zentriert und justiert auf ein Goniometer. Ein Bleiklotz B mit feiner Durchbohrung war fest angebracht, derart, daß der Neigungswinkel der Bohrungsachse mit der

Kristallfläche — wir nennen ihn $\vartheta/2$ — am Teilkreis des Goniometers abgelesen werden konnte. Eine zylindrische Ionisationskammer J war so drehbar, daß ihre Achse stets nach dem Zentrum des Teilkreises gerichtet und ihre Winkelverschiebung gegenüber der B-Richtung gleichfalls an diesem meßbar war. Von der Antikathode einer Röntgenröhre konnte ein Primärstrahl von Röntgenlicht einer Wellenlänge — in Analogie mit der Optik monochromatisches Licht genannt[1]) — von B

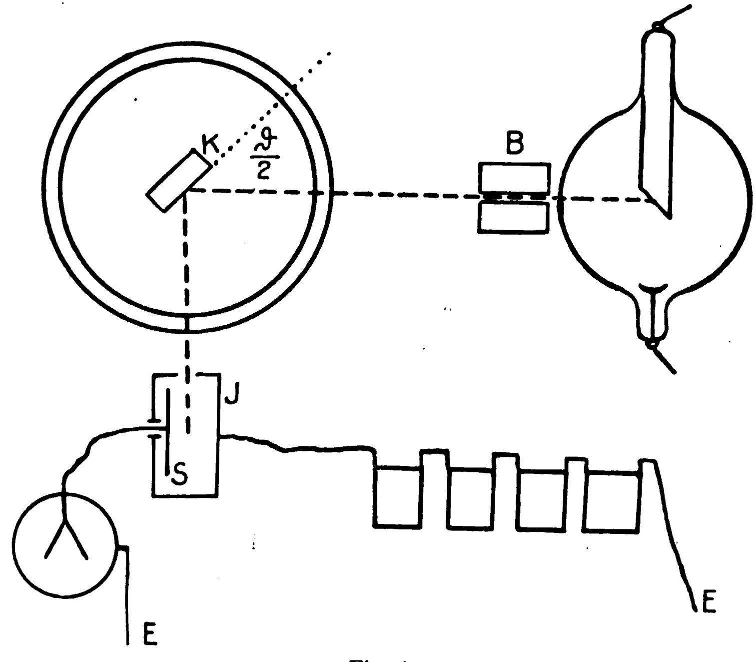


Fig. 1.

nach K und von hier nach J gelangen. Die in J eintretende Intensität wurde durch die Leitfähigkeit des in J eingeschlossenen Gases bestimmt. Ein konstantes Potential wurde an die Außenwand der Kammer angelegt und die Aufladung einer isoliert eingeführten Schneide S während eines festgesetzten Zeitintervalls beobachtet. Bragg untersuchte so

1) In Wirklichkeit kann man die Röhre nicht so betreiben, daß sie nur eine Wellenlänge, also nur eine Spektrallinie, emittiert. Die Versuchsergebnisse lassen sich jedoch so korrigieren, daß die Wirkungen anderer Spektrallinien ausgeschaltet werden. Aus Gründen der Einfachheit wird im folgenden stets streng monochromatisches Licht angenommen.

die in J signalisierte Intensität für alle möglichen $\vartheta/2$ bei allen Stellungen der Kammer J und fand zunächst die zwei fundamentalen Gesetze:

1. Einfallwinkel = Reflexionswinkel.
2. Die Spiegelung erreicht nur für singuläre $\vartheta/2$ merkliche Werte. Diese $\vartheta/2$ lassen sich durch die Formel $2d \sin \vartheta/2 = r\lambda$ darstellen, worin r relativ kleine positive ganze Zahlen, $2d$ und λ Konstanten sind. λ stellte sich durch Auswechselung des Antikathodenmaterials im Zusammenhalt mit anderen physikalischen Überlegungen als Wellenlänge heraus.

Die von Bragg gegebene Formel verhält sich zu der zeitlich vorhergehenden Laueschen wie eine weitgehende Vereinfachung, wenn sie auch dem Sinne nach mit der Laueschen identisch ist. In ihrer Kürze liefert sie für den Experimentator ein unentbehrliches theoretisches Werkzeug. Bragg hat mit ihrer Hilfe die ursprünglichen Laueschen Annahmen korrigieren können, indem er zeigte, daß für das Zinkblende-Lauephotogramm nicht 5 einzelne Wellenlängen des Primärstrahls nötig sind, und hat außerdem die ersten speziellen Annahmen über einzelne Kristallstrukturen durchgeführt.

3. Die Braggsche Deutung der Versuchsergebnisse.

Die Röntgenometrie konnte auf den kristallographischen Strukturlehren weiterbauen. Hiernach sollten die Partikel eines Kristalls, über deren Form und Wesen die Ansichten allerdings weit auseinander gingen, in sogenannten Raumgittern angeordnet sein. Ein Raumgitter entsteht, wenn wir alle möglichen Verschiebungsvektoren $\mathfrak{R} = m\mathfrak{M} + n\mathfrak{N} + p\mathfrak{P}$ auf einen Punkt wirken lassen, wobei $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$, drei für das Raumgitter charakteristische Grundvektoren und m, n, p, alle positiven und negativen ganzen Zahlen einschließlich Null darstellen. Je nach der Wahl der $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$, entstehen Scharen von Spiegelebenen, Symmetrieachsen und -zentren, sowie sogenannte Drehspiegelachsen und -ebenen, Schraubenachsen und Gleitsymmetrieebenen in dem erzeugten Gitter und die Strukturlehre zeigt, daß durch alle möglichen $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$-Tripel sieben verschiedene Kombinationen von Symmetrieelementen, die sogenannten Symmetrieklassen, repräsentiert sind.

Zu erwähnen ist, daß in den einzelnen Klassen mehrere besondere Lagen der Grundvektoren zu den Symmetrieelementen vorkommen, die sich nicht ineinander überführen lassen und deshalb in ein und derselben Klasse mehrere und im ganzen vierzehn Gittertypen verlangen, z. B. im regulären System ein einfach-kubisches (Fig. 2), ein flächen-

zentriert- und ein innenzentriert-kubisches Gitter (Fig. 3 u. 4). Bei der mathematischen Behandlung ist es von Wichtigkeit, daß alle in einer Klasse enthaltenen besonderen Typen durch Ineinanderstellen des

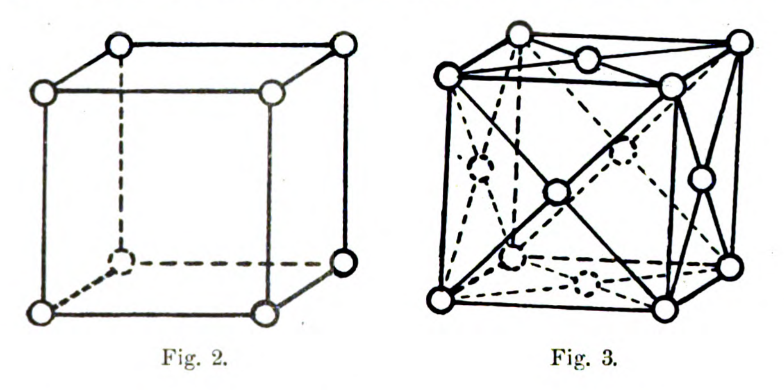


Fig. 2. Fig. 3.

einfachen Gittertyps aufgebaut werden können, so z. B. das innenzentriert-kubische durch zwei parallele einfach kubische, die um die halbe räumliche Diagonale gegeneinander verschoben sind (Fig. 4).

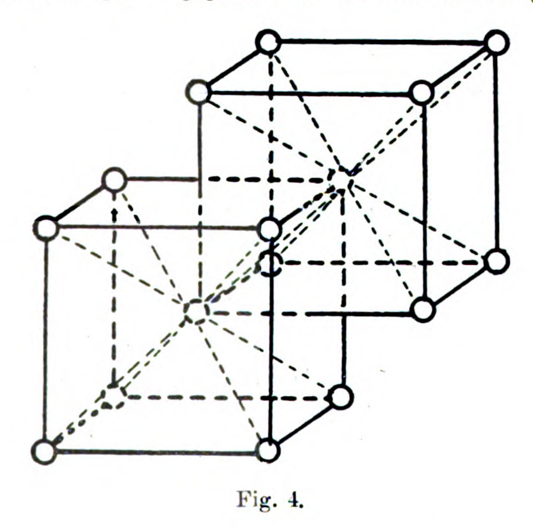


Fig. 4.

Zu einer größeren Zahl von Strukturtypen gelangt man, wenn man die möglichen homogenen Anordnungen von Symmetrieelementen im Raume untersucht. Es resultieren 230 Gruppen, die sogenannten Raumgruppen. Hier sei nur soviel erwähnt, daß jeder einer Raumgruppe

entsprechende Punkthaufen (sogenanntes Punktsystem) ganz in der nämlichen Weise durch paralleles Ineinanderstellen gleicher Raumgitter aufgebaut ist, wie wir das beim innenzentrierten Würfel gesehen haben. Der Unterschied gegenüber dem Raumgitter besteht darin, daß ein solcher Punkthaufen nicht durch eine einheitliche Verschiebungsgruppe $\mathfrak{R} = m\mathfrak{M} + n\mathfrak{N} + p\mathfrak{P}$ erzeugt werden kann.

Betrachten wir nun die Vorgänge an einem Kristall, dessen Struktur durch ein Raumgitter darstellbar ist, während eine ebene Fläche vom Röntgenlicht getroffen wird. Bragg macht die Annahme, daß jede durch das Gitter gelegte Netzebene wie ein Spiegel wirkt, daß aber bei der besonderen Anordnung wegen der relativ großen Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichts, also der geringen Durchdringungs-

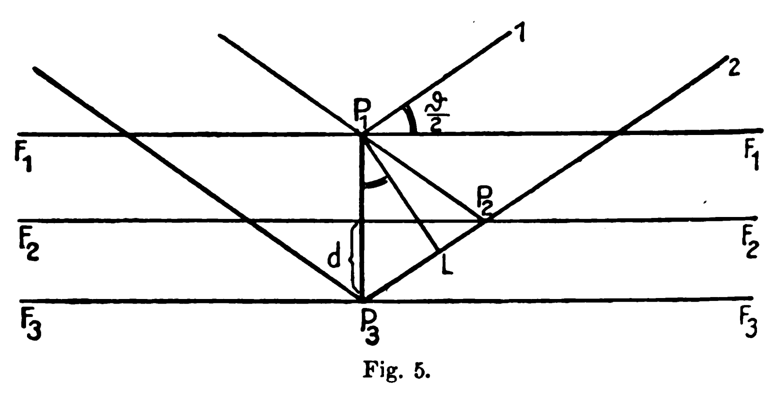


Fig. 5.

fähigkeit der Strahlung nur die der Oberfläche parallelen Netzebenen in Betracht kommen. Das obige Gesetz 2 konnte er dann durch einen einfachen Interferenzvorgang erklären.

In Raumgittern sind ja parallele Netzebenen stets äquidistant und in gleicher Weise mit Atomen besetzt. Sei etwa F_1 (Fig. 5) die erste der Oberfläche parallele Netzebene, F_2 die zweite, F_3 die dritte usf. Es treffe ein Strahl des primären Röntgenstrahlenbündels auf F_1 mit dem Neigungswinkel $\vartheta/2$ und werde in normaler Weise im Punkte P_1 auf F_1 gespiegelt. Dann trifft im Punkte P_1 auch das gespiegelte Licht eines benachbarten Strahls ein, der an F_2 in P_2 reflektiert wurde. Strahl 1 und Strahl 2 können also in P_1 interferieren. Verstärkung tritt dann ein, wenn Strahl 1 und Strahl 2 phasengleich sind. Zur geometrischen Darstellung verlängern wir den Strahl 2 in P_2. Dann ist der Punkt P_3 auf F_3 wegen des gleichen Abstandes der Netzebenen in gleicher Phase wie in P_1. Außerdem hat der Strahl 2 in L die

gleiche Phase wie der Strahl 1 in P_1, wenn L die Projektion des Punktes P_1 auf den Strahl 2 ist. Die Verzögerung des Strahls 2 in P_1 ist also in Zentimetern gemessen gleich der Strecke LP_3 oder, da $\sphericalangle P_3 P_1 L$ ebenfalls $\vartheta/2$ beträgt und d der Netzebenenabstand ist, gleich $2\,d \sin \vartheta/2$. Verstärkung wird dann eintreten, wenn der Umweg des Strahls 2 gegenüber dem Strahl 1 ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ darstellt, also

$$2\,d \sin \vartheta/_2 = r\,\lambda. \tag{1}$$

Die weiteren Untersuchungen **Braggs** liefern Aufschlüsse über die zu erwartende Intensität des Reflexes. Zunächst wurde festgestellt, daß die

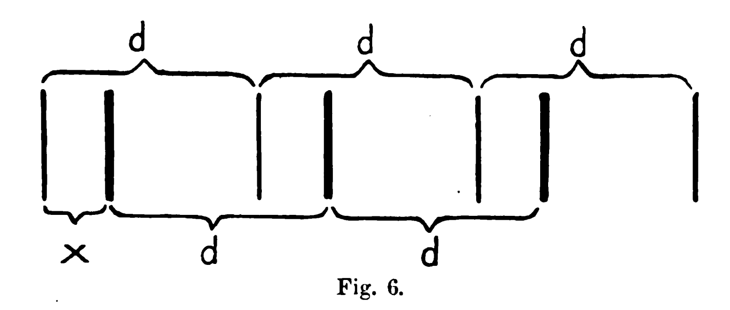


Fig. 6.

Intensität der Reflexion $r$ter Ordnung für gleiche äquidistante Ebenen nahe proportional $\frac{1}{r^2}$ ist. Da nun im Kristall oft mehrere Raumgitter ineinandergestellt sind, so wird nicht nur ein Satz äquidistanter Netzebenen der Oberfläche parallel. Es können vielmehr ein oder mehrere Sätze mit der gleichen Konstanten d, aber quantitativ oder chemisch verschiedener Atombesetzung eingeschaltet sein.

Auch dieser Fall läßt sich als gewöhnliches Interferenzproblem behandeln. Sei in den Satz 1 (Fig. 6) ein Satz 2 derart eingeschaltet, daß 2 gegen 1 um die Strecke x verschoben ist und die Spiegelung 1. Ordnung an diesem Aggregat untersucht. Dann können wir die Amplitude des vom Satz 1 gespiegelten Lichtes durch den Vektor E_1 (Fig. 7) darstellen, wobei die ganze Wellenlänge (in unserem Falle also d) einem vollen Umlauf entsprechen soll. Die Amplitude der vom Satz 2 ausgehenden Welle, die mit E_1 nicht intensitätsgleich zu sein braucht, stellen wir unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung $\frac{x}{d}\,2\,\pi$ durch den Vektor E_2 dar. Dann ist die Amplitude des resul-

tierenden Wellenzuges durch die Diagonale E_3 des Vektorparallelogramms gegeben. Die Intensität wird also formelmäßig

$$\mathfrak{J} \sim \left| E_1 + E_2 \cdot e^{2 i \pi \frac{x}{d}} \right|^2$$

oder allgemein für n zwischengeschaltete Ebenen und r te Ordnung

$$\mathfrak{J} \sim \frac{1}{r^2} \left| \sum_n E_n \cdot e^{2 i \pi \frac{x_n}{d}} \right|^2 . \qquad (2)$$

Für den Fall äquidistanter gleicher Ebenen erhält man also das Diagramm Fig. 8, wenn man auf der Ordinate die Intensitäten der

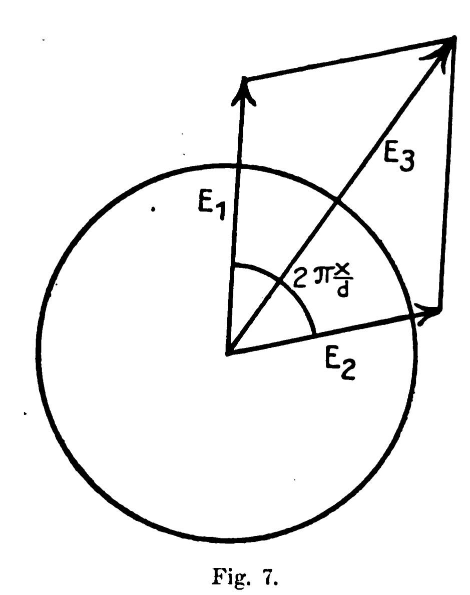


Fig. 7.

einzelnen Reflexionen, auf der Abszisse die zugehörigen $\sin \vartheta/2$ aufträgt. Sind aber Ebenen anderer Atombesetzung zwischengeschaltet, so ergibt sich nach Maßgabe des Exponenten $2 i r \pi \frac{x_n}{d}$ eine Abweichung von diesem normalen Intensitätsabfall, die eventuell sehr beträchtlich sein kann (z. B. Fig. 9).

Mit Hilfe solcher Überlegungen stellte Bragg die Natur der einzelnen das Raumgitter besetzenden Partikel fest. Er untersuchte eine Reihe von Kristallen, bei denen er aus der Ähnlichkeit des kristallographischen Verhaltens gleiche Struktur annahm, nämlich KCl, $NaCl$,

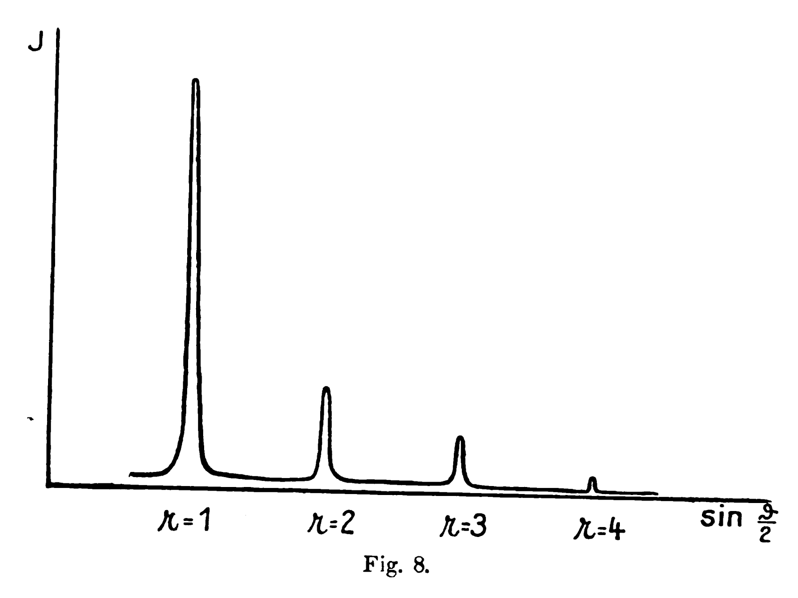


Fig. 8.

KBr, *KJ*. Die Atomgewichte sind für *K* und *Cl* sehr ähnlich, für *Na* und *Cl* ziemlich, für *K* und *Br*, bzw. *K* und *J* sehr unähnlich.

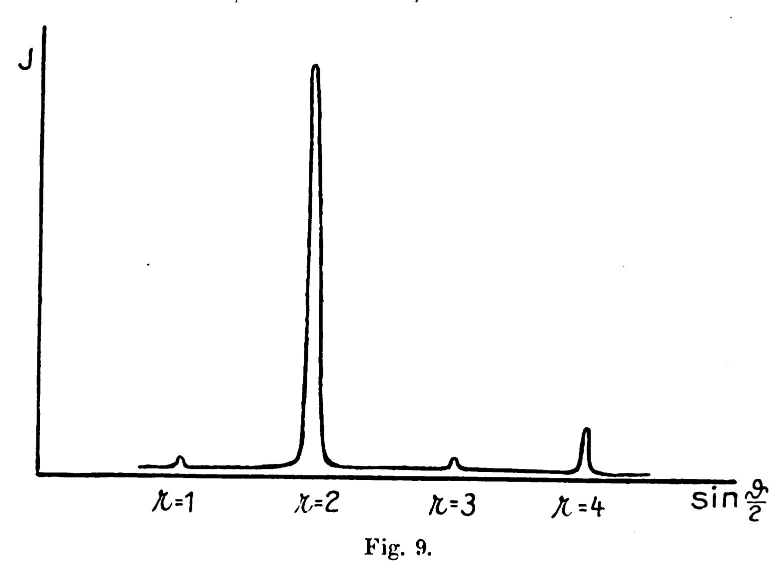


Fig. 9.

Wenn nun bloß Atome in den Gitterpunkten saßen, mußte das in bezug auf die zwischengeschalteten Ebenen bemerkbar werden. Tatsächlich

fand er gute Übereinstimmung, wenn er die von der Ebene gelieferte Reflexionsintensität dem Quadrat der pro Flächeneinheit in der Ebene enthaltenen Masse proportional setzte und in den Gitterpunkten einzelne Atome annahm. Er stellte deshalb drei weitere Sätze auf:

1. Jedes Atom beugt Röntgenlicht praktisch unabhängig von seinen Nachbarn.
2. In den Gitterpunkten befinden sich nur einzelne Atome.
3. Die von einem Atom gebeugte Intensität ist proportional dem Quadrat seines Gewichts.

In der Gleichung (2) wird der Ausdruck hinter dem Summenzeichen als Strukturfaktor bezeichnet. Unter Zuhilfenahme der eben aufgeführten drei Sätze und gittergeometrischer Gründe schreibt man ihn gewöhnlich:

$$\left|\sum_n A_n \cdot e^{2i\pi r(\alpha_n h+\beta_n k+\gamma_n l)}\right|^2. \tag{3}$$

Dabei ist A_n das Gewicht des $n$ten Atoms, h, k, l sind die kristallographischen Indizes der spiegelnden Fläche; α, β, γ sind definiert durch die Beziehung

$$\alpha_n \mathfrak{M} + \beta_n \mathfrak{N} + \gamma_n \mathfrak{P} = \mathfrak{r},$$

wobei $\mathfrak{r}$ den Verschiebungsvektor darstellt, mit Hilfe dessen man von einem Punkte des Grundgitters zu einem Punkt des $n$ten eingeschalteten Gitters gelangt. $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$ sind wie oben die Grundvektoren. Zuzusetzen ist zur Darstellung der Intensität der Quotient $\frac{D^2}{r^2}$, wobei r wieder die Ordnungszahl, D die relative Dichte der entsprechend geneigten Netzebene des Grundgitters ist.

4. Berechnung unbekannter Strukturen.

Voraussetzung für die Anwendung der Braggschen Methode ist, daß man wohlentwickelte Kristalle vor sich hat, die auf dem Goniometer orientiert eingestellt werden können. Es sind also von vornherein Aufschlüsse über den Symmetriecharakter des betrachteten Kristalls sowie über sein kristallographisches Achsenverhältnis nach anderen Methoden zu erlangen. Legt man nun $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$ in die Richtung der Kristallachsen, so ergibt sich für ihre absoluten Längen ein Anhaltspunkt. Die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung ist für alle gebräuchlichen Antikathodenmetalle bereits geeicht, man kann also die Gleichung 1 sofort nach d lösen, da alle übrigen darin vorkommenden Werte durch das Experiment gegeben sind. Man weiß

also, in welchen numerischen Abständen in den verschiedenen kristallographischen Richtungen röntgenometrisch gleiche Ebenen aufeinander folgen.

Meist genügt (wie P. Niggli zeigte) die Kenntnis dieser Abstände in wenigen günstig gewählten Richtungen, um die Raumgruppe des untersuchten Atomkomplexes festzustellen.

Für jede Raumgruppe lassen sich von vornherein die Stellen einer Elementargittermasche bestimmen, die z. B. in 2, 4, 8, 12maliger Wiederholung vorhanden sind. Hat man nun etwa eine chemische Verbindung mit der Formel MN_2 so kommen zunächst die 2zähligen und 4zähligen, oder auch die 4zähligen und 8zähligen Lagen als Örter der M- bzw. N-Atome in Frage.

Als Probe der röntgenometrisch verlangten Struktur bietet sich nun eine weitere Beziehung dar. Ist das röntgenometrisch bestimmte Volumen der Elementargittermasche V, das relative Gewicht der Atome M und N und das Gewicht des Wasserstoffs $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g, so ergibt sich für das spez. Gewicht des untersuchten Körpers entweder

$$\frac{(2M+4N)\cdot 1{,}65\cdot 10^{-24}}{V} \quad \text{oder} \quad \frac{(4M+8N)\cdot 1{,}65\cdot 10^{-24}}{V},$$

je nachdem die eine oder andere Alternative vorliegt. Das mit ziemlicher Genauigkeit bestimmbare spez. Gewicht des untersuchten Kristalls ist also ein wichtiger Anhaltspunkt für die Deutung der Struktur. Übereinstimmung zwischen allen obengenannten Forderungen zu erreichen, ist meist eine Sache des Probierens und die Untersuchung ist schwierig, ob bei Zubilligung gewisser Fehlergrenzen der Messung und angenäherter Gültigkeit der Formel die Lösung des Problems eindeutig ist. Jedenfalls hat Bragg bei der Aufstellung seiner Strukturen eine so glückliche Hand gehabt, daß es seinen Kritikern bis jetzt nicht gelungen ist, durch andere Strukturvorschläge nur halbwegs so stimmige Resultate zu erreichen.

Freilich sind der Anwendungsmöglichkeit der einfachen Braggschen Methode auch Grenzen gezogen. Es gibt Substanzen, von denen gute größere Kristalle nicht erhältlich sind. Sodann ist das Anschleifen mehrerer geeigneter Untersuchungsflächen oft schwer durchführbar. Schließlich sind die Messungen komplizierteren Strukturen gegenüber unzulänglich. So gelangten z. B. Braggs Untersuchungen an Quarz und Schwefel nicht voll zum Ziele. Wahrscheinlich sind sogar die fundamentalen Annahmen über die Strukturen von $NaCl$, KCl usw. nur weitgehende Annäherungen, da die von Bragg angegebene Struktur

hexakisoktaedrischen Charakter aufweist, während Ätzversuche auf Gyroedrie hindeuten. Fig. 10 veranschaulicht einen der Auswege, durch den der Symmetriewiderspruch gelöst werden kann. Chlor- und Natriumatome sind in gesetzmäßiger Weise um kleine jeweils für alle Chlor- und alle Natriumatome gleiche Strecken aus den von Bragg angenommenen Gitterorten entfernt. Dadurch ist die Symmetrie des

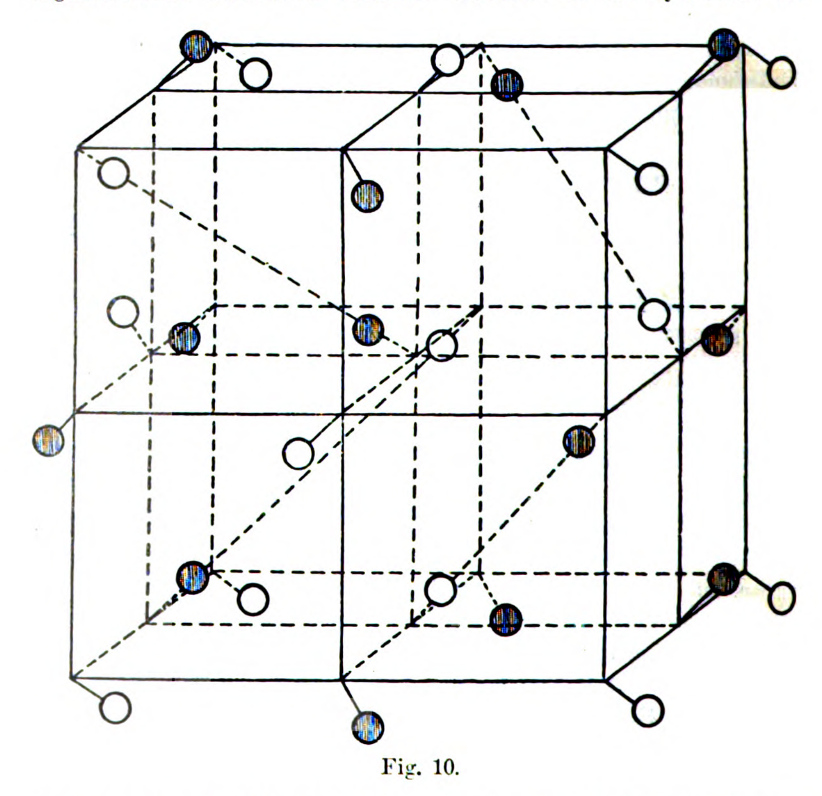


Fig. 10.

Gitters nicht mehr holoedrisch, sondern in dem als Beispiel gewählten Falle bis zur Tetartoedrie heruntergesetzt. Die Verschiebungen können sogar ziemlich beträchtlich sein, ohne daß ihre Wirkungen die Fehlergrenzen der Braggschen Messungen und Berechnungen überschreiten.

Im Zusammenhang damit steht, daß die Braggsche Methode über Valenzbindungen im Kristallgebäude und über den Ladungssinn der das Kristallgitter besetzenden Atome bis jetzt nichts aussagen kann. Offenbar wird sie hier von neueren Methoden an Empfindlichkeit übertroffen.

5. Anwendung der Braggschen Methode auf kristallographische Probleme.

Die im Obigen kurz angedeutete Arbeit der beiden Braggs hat dem Kristallographen ein neues Hilfsmittel beschert, um weit in das Innere des Kristalls einzudringen, und zwar sind auf diesem Wege nicht nur Kristall für Kristall strukturell zu erforschen, sondern auch fernerstehende Probleme zu ergründen. Natürlich kann nicht einmal ein Überblick über die Fülle der sich darbietenden Aufgaben geliefert werden. Ich möchte nur an ein paar Beispielen zeigen, wie fruchtbar die Methode in dieser Hinsicht gewesen ist.

Seit langer Zeit bemüht man sich zu ergründen, ob im Kristall der räumlichen Anordnung nach noch von Molekülen geredet werden kann. Die röntgenometrische Forschung zeigte nun, daß Molekülverbände geometrisch nicht hervortreten, daß der Kristall also bestenfalls als einziges großes Riesenmolekül aufzufassen ist.

In gleicher Weise segensreich war die von Vegard experimentell und von Laue theoretisch behandelte Lösung des Mischkristallproblems, das jahrzehntelang kristallographische Forscher beschäftigte. Man weiß jetzt, daß die Durchdringung nicht in submikroskopischen, aber — atomistisch gesprochen dicken Schichten — oder in Durchmischung ganzer Moleküle stattfindet, sondern daß die Atome der beiden Komponenten in zufälliger und nur bezüglich des elektrischen Ladungssinnes ausgewählter Reihenfolge den Mischkristall aufbauen.

Interessant ist weiterhin die Untersuchung der isomorphen Reihen. Stellt man für diese das Kriterium auf, daß sie alle chemisch ähnlich gebauten, symmetriegleichen und winkelähnlichen Kristalle umfassen, so müßte z. B. der trigonal-rhomboedrische Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ aus der Reihe der ditrigonal-skalenoedrischen Karbonate vom Typus des Kalkspats $CaCO_3$, der regulär-tetartoedrische Ullmannit $NiSbS$ aus der dyakisdodekaedrischen Reihe vom Typus des Eisenkieses FeS_2 ausscheiden, während das kristallographische Gefühl andrerseits verlangt, daß solche chemisch analoge Körper wegen der großen Ähnlichkeit der hauptsächlichsten Wachstumsformen, ja sogar der Flächenwinkel, den isomorphen Reihen beigezählt werden.

Strukturell betrachtet scheinen hier in der Tat zwei ganz verschiedene Verwandtschaftsverhältnisse vorzuliegen. Es gibt erstens wirkliche isomorphe Reihen, deren Struktur bezüglich des Gesamtsymmetrieinhalts und bezüglich der symmetrisch besonderen Lagen

analoger Atome durchweg die gleiche ist. Zu ihnen gehören auch alle Mischkristalle, bei denen sich die Komponenten in beliebigem stöchiometrischem Verhältnis vereinigen, z. B. KCl, KBr ...[1]).

Zweitens aber existieren noch — vielfach als „Mischkristalle" angesprochene — Verbindungen, bei denen die Komponenten stets in rationalen Verhältnissen vorkommen, z. B. $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (Dolomit) oder $NiSb_2 \cdot NiS_2$ (Ullmannit), $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ (Kupferkies). Hier sind die Atomanordnungen tatsächlich von anderer Symmetrie als bei den sie aufbauenden Komponenten und bei den zwei ersten Beispielen ist dieser Umstand sogar an den durch Wachstum oder Lösung entstandenen Flächen nachweisbar. Trotzdem sind Mg und Ca und Sb und S in ihrer Bedeutung für den Gitterbau so nahe gleich, daß die Architektur des Ganzen nur bei genauerem Zusehen Unterschiede aufweist und man geradezu von einer Mimesie höher symmetrischer Raumsysteme sprechen könnte. Bei einem Pyritgitter z. B. sind die S-Atome **zu je zweien hantelförmig derart angeordnet, daß der Mittelpunkt der Hantel zugleich ihr Schwerpunkt ist. Führt man nun (Fig. 11) statt** der $S \rightarrow S$- stabförmige $Sb \rightarrow S$-Komplexe ein, so ist die Symmetrie des Gebildes gestört. Sb besitzt nun einen anderen Abstand von dem ehemaligen Schwerpunkt der S_2-Hantel. Aber auch die Ni haben jetzt keinen Grund mehr, genau an den ehemaligen Fe-Orten zu bleiben. Die Fe befanden sich ja genau im Schwerpunkt einer Konstellation von 6 umgebenden S-Atomen. Von dieser Konstellation sind jetzt nur mehr 3 Atome Schwefel, 3 Atome aber Antimon und das Nickelatom stellt sich nun in entsprechender Weise zwischen dem Schwerpunkt der 3 Antimon- und dem der 3 Schwefelatome ein.

So auffällig diese Strukturmimesie an einzelnen Beispielen ist, so wenig kann sie zu einem abgegrenzten Verwandtschaftsverhältnis gestempelt werden. Man kann unter diesem Gesichtspunkt Reihen aufstellen, die sich Glied für Glied weiter vom Anfangspunkt entfernen. So zeigt (nach kürzlich mit N. Blaßmann durchgeführten experimentellen Untersuchungen) die Struktur des tetragonalen Kupferkieses ($CuFeS_2$) eine starke Annäherung an die Struktur der hexakistetraedrischen Zinkblende (ZnS), was in der Ähnlichkeit der Formenentwicklung, dem Achsenverhältnis und den häufigen Parallelverwachsungen auch äußerlich zum Vorschein kommt. Wahrscheinlich lassen sich die

1) Mangelnde Mischbarkeit ist jedoch noch kein Beweis dafür, daß die Strukturen nicht vollisomorph sind, wie die Strukturen von Gold und Aluminium zeigen.

immer weitläufiger werdenden Verwandtschaftsbeziehungen auch noch auf den Zinnkies ($Cu_2 Sn Fe S_4$) ausdehnen.

Die röntgenometrische Strukturforschung scheint nach diesen Erwägungen berufen, auch in der kristallographischen Systematik morpho-

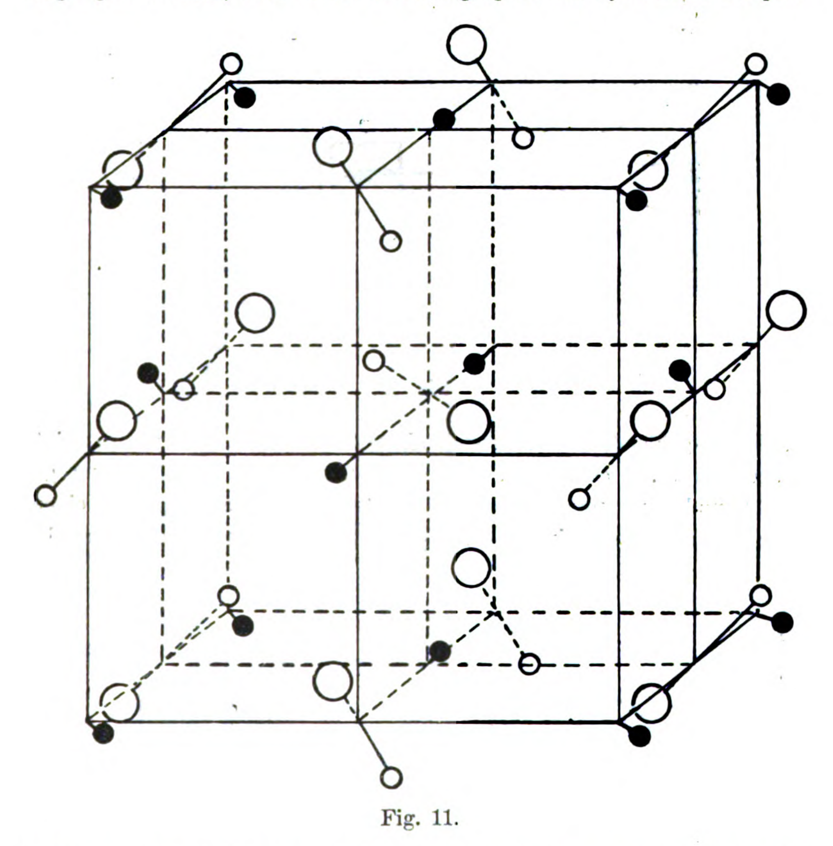


Fig. 11.

logischen Verwandtschaften gegenüber mehr oder weniger zweifelhaften chemischen Einteilungsgründen das Übergewicht zu verschaffen.

6. Die Lauesche Methode.

Experimentell sehr viel einfacher als die Braggsche ist die Methode, nach der 1912 von M. v. Laue, Friedrich und Knipping zum ersten Male die Interferenz des Röntgenlichts an den Kristallatomen gezeigt wurde. Die theoretischen Grundlagen sind jedoch in diesem Falle so außerordentlich kompliziert, daß die Methode zur

eigentlichen Strukturdeutung nur mit einem außergewöhnlich großen Aufwand rechnerischer Arbeit herangezogen werden kann. Bei dieser Anordnung wird wieder durch B (Fig. 12) ein dünnes Röntgenstrahl-

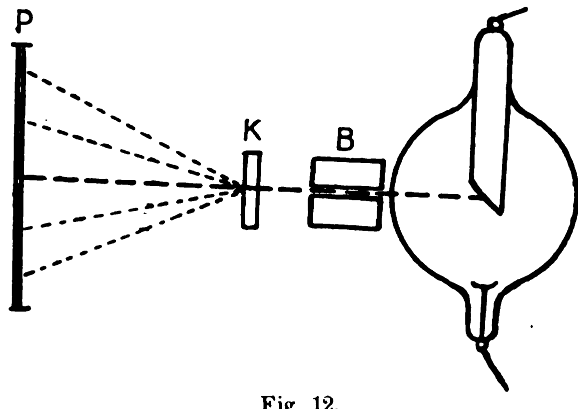


Fig. 12.

bündel ausgeblendet. Ein Kristall K, nehmen wir an, eine planparallele Platte von ca. 1 cm Dicke, wird senkrecht in den Strahlengang gebracht und eine photographische Platte in gleicher Lage in einem kleinen, nach Übereinkunft ca. 4 cm betragenden Abstand aufgestellt.

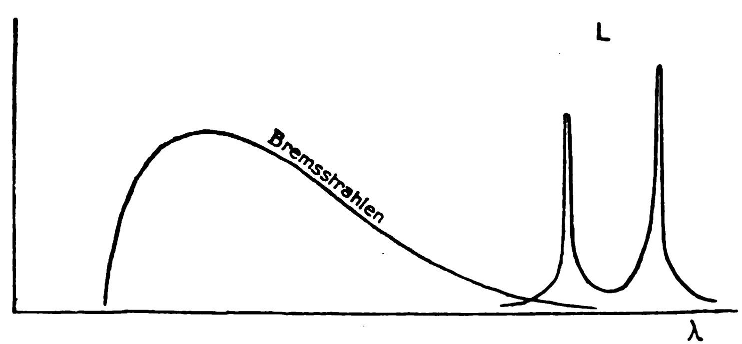


Fig. 13.

Notwendig ist eine Änderung im Betrieb der Röntgenröhre, derart, daß genügende Mengen „weißen" Röntgenlichts erzeugt werden. In einem λ-I-Diagramm (λ = Wellenlänge, I = Intensität) würde das weiße Licht durch eine Kurve darzustellen sein, die in Fig. 13 mit der Bezeichnung Bremsstrahlung eingetragen ist. Das vorher benützte monochromatische Licht ist an der mit L bezeichneten Stelle angedeutet. Das weiße

Licht umfaßt also viel kürzere Wellenlängen als die früher angewendete L-Strahlung und ist infolgedessen viel durchdringender. In dem Laueschen Experiment kann nun nicht nur an den der Oberfläche parallelen Netzebenen, wie bei der Braggschen Anordnung, Spiegelung eintreten, sondern auch an jeder innerhalb des Präparats liegenden Netzebenenschar.

Der Kristall bleibt während des ganzen Experiments fest zum Primärstrahl orientiert. Hätte ich also Licht einer Wellenlänge, so wäre es von vornherein unwahrscheinlich, daß eine merklich dichte Netzebenenschar zufällig eine für die Reflexion geeignete Lage gemäß der Bedingungsgleichung $2d \sin \frac{\vartheta}{2} = r\lambda$ besitzt. Im Falle des weißen Lichtes sind aber viele λ vertreten und ein Netzebenensatz mit seinem bestimmten d und $\frac{\vartheta}{2}$ kann sich die passenden zur Reflexion auswählen. Lösen wir die Gleichung 1 nach λ, so erhalten wir

$$\lambda = \frac{2\,d \sin \frac{\vartheta}{2}}{r},$$

wobei $r = 1, 2, 3 \ldots$ und wir sehen, daß die Reflexionen einer Netzebene, die natürlich alle in eine Richtung fallen, einzelne Wellenlängen enthalten können, die im Verhältnis $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ usw. stehen. Es ergibt sich also, daß eine im Kristall vorhandene Netzebenenschar den Primärstrahl so reflektiert, daß auf der photographischen Platte in einer bestimmten Entfernung vom Primärstrahl der Reflexstrahl mit den Wellenlängen $\lambda, \frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3} \ldots$ auftrifft. Es entsteht jedoch die Frage: Warum erreichen nicht unzählige, verschieden gerichtete Reflexstrahlen die photographische Platte, während doch unzählig viele verschieden orientierte Netzebenenscharen im Kristall liegen? Warum wird also die Platte nicht gleichmäßig schwarz?

Die Gittergeometrie zeigt, daß die Dichte der Netzebenen eines Kristalls zwischen den Grenzen $D_{\max}$ und Null variiert und außerdem eine diskontinuierliche Funktion der Ebenenneigung ist. Weiter wissen wir, daß der Abstand zweier Ebenen um so kleiner wird, je weniger dicht die einzelnen Ebenen sind, also $\frac{d}{D} = \text{konst.}$ Es sind im Gitter sonach auch die röntgenometrisch wirkenden Ebenenabstände nur im Bereich $d_{\max}$ bis Null vorhanden.

Es läßt sich nun aber auch ein kleinster röntgenometrisch noch wirksamer Abstand $d_{\min}$ auffinden, nämlich:

$$d_{\min} = \frac{r_{\min}\lambda_{\min}}{2\sin\frac{\vartheta}{2}},$$

$r_{\min} = 1$, $\lambda_{\min}$ hat einen von der an die Röhre gelegten Spannung abhängigen, von Null verschiedenen Wert. Zur Spiegelung kommen also nur die Ebenenabstände zwischen $d_{\max}$ und $d_{\min}$, deren Zahl stets endlich ist, da die Reihe der d im Kristall nur bei Null eine Häufungsstelle besitzt. Aus der obigen Beziehung ersieht man, daß der Bereich der wirksamen Abstände in dem Maße vermehrt wird, als man $\lambda_{\min}$ herunterdrückt und man hat so die Erklärung der Tatsache, daß um so mehr Punkte auf einem Lauephotogramm sichtbar werden, je härter, d. h. je kurzwelliger die Röhre betrieben wird. Bei den besten Apparaturen beträgt die Zahl der in einer Aufnahme erzeugbaren Beugungsflecke bis 1000.

Um den vollen Anschluß zwischen Lauephotogramm und Struktur zu erhalten, ist die formelmäßige Darstellung der Intensität eines vom Ebenensatz h, k, l herrührenden Beugungsfleckens erforderlich. Wählen wir einen Ebenensatz mit dem Abstand d und einem bestimmten $\frac{\vartheta}{2}$, dann spiegelt er die Wellenlängen $2d\sin\frac{\vartheta}{2} = \lambda$, ferner $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}, \frac{\lambda}{4} \ldots$. Für jede dieser Wellenlängen hat das Primärspektrum eine bestimmte Intensität $\mathfrak{J}_{\frac{\lambda}{r}}$ und dementsprechend der Reflexstrahl eine Intensität

$$\mathfrak{J}_{\frac{\lambda}{r}} \cdot \frac{D^2}{r^2} \left| \sum_n A_n \cdot e^{2i\pi r(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2.$$

Die gesamte Intensität V eines Reflexstrahls ergibt sich also zu

$$V \sim \sum_r \left| \sum_n A_n e^{2i\pi r(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 \frac{D^2}{r^2} \cdot \mathfrak{J}_{\frac{\lambda}{r}}. \qquad (3)$$

Diese Intensitätsverteilung über die einzelnen Punkte des Lauephotogramms ist also der Hauptsache nach durch die Struktur und die spektrale Zusammensetzung des Primärstrahls bedingt und man muß erst über den einen Punkt orientiert sein, wenn man über den zweiten Aussagen machen will. Aber damit sind die Schwierigkeiten noch

nicht erledigt. In der Formel (3) sind noch eine Reihe Faktoren zu berücksichtigen. Der eine bezieht sich auf die Verschiedenheit der Absorption, die die einzelnen Komponenten des Beugungsstrahls wegen ihrer verschiedenen Wellenlänge im Innern des Kristalls erleiden. Ein zweiter entsteht daraus, daß die gebeugte Intensität größtenteils polarisiert ist, während der dritte noch die Wirkung der Temperatur in Rechnung zieht. Der letztere liefert einen anschaulichen Beweis für die Richtigkeit der Vorstellungen bezüglich des Wärmezustands eines Kristalls. Danach sollen die Atome im Kristallgitter nicht ruhig an ihren Gitterörtern sitzen, wie man nach den oben gezeigten Modellen annehmen könnte. Sie sollen vielmehr um so stärker und bei verschiedenen Körpern mit verschiedenen Schwingungsweiten um jene Ruhelagen schwingen, je höher die Temperatur ist. Dann müßte, wie Debye zeigte, die Intensität der Beugungsflecken mit steigender Temperatur für jede kristallisierte Substanz in charakteristischer Weise abnehmen, während die Schärfe des Interferenzfleckens nicht beeinträchtigt wird. In der Tat werden die Lauephotogramme beim Erhitzen der Kristalle immer schwächer, aber während Steinsalz bei 300° überhaupt keinen Beugungsflecken mehr erkennen läßt, sind sie in Quarzphotogrammen noch bei 750° leidlich erkennbar.

7. Anwendung der Lauemethode in der Kristallographie.

Wegen der Kompliziertheit der Formel (3) wurden bis jetzt nur wenige Strukturen aus dem Lauephotogramm erschlossen. Interessant ist, daß die Braggs die Struktur der Alkalihalogenide (*NaCl*, *KCl*, *KBr* . . .) mit Hilfe von Lauephotogrammen auffanden, also auch bevor die aufgezählten Beugungsgesetze verifiziert waren, ja sogar bevor man gesicherte Anschauungen über die molekulare Struktur der Kristalle hatte. Jetzt, wo wir die Kenntnis all dieser Tatsachen besitzen, bereitet es großen Genuß, Braggs scharfsinniges Vorgehen in dieser Hinsicht zu verfolgen, wenn man gleich seine für den einzelnen Fall ersonnenen Kunstgriffe nicht mehr verwenden, sondern die formelmäßige, generellere Behandlung vorziehen wird.

In der Regel ist es dem Kristallographen beim Laueexperiment nicht um die Feststellung der Struktur oder des Punktsystems, sondern um die sogenannte Körpersymmetrie, d. h. um die Einordnung des Objektes in eine der 32 Kristallklassen zu tun. Es ist bemerkenswert, daß die Lauesche Methode hierin weniger leistet als der Wachstums- und Lösungsversuch. Während nämlich durch den letzteren polare Richtungen im Kristall als solche erkannt werden können, also

etwa einer Tetraederfläche eine Spitze gegenüberliegt, ist dies beim Lauephotogramm nicht der Fall. Ein Tetraeder verhält sich röntgenometrisch wie ein Oktaeder. Deshalb ist es auch nicht zu erwarten, daß eine Aufnahme senkrecht zur Würfelfläche des Steinsalzes die für die Gyroedrie charakteristische Verdrehung gegenüber den Würfelkanten wiedergibt. Aus dem angedeuteten Sachverhalt folgt, daß statt der 32 möglichen Kristallklassen röntgenometrisch nur 11 Symmetriegruppen zu unterscheiden sind.

Daß aber trotzdem auch mit dieser Methode kristallographisch wichtige Resultate erreicht werden, sollen die folgenden Beispiele dartun. Zunächst empfiehlt sie sich bei Objekten, die zwar eine einheitliche homogene Struktur, aber selten gute Kristallflächen ausbilden, wie z. B. Eis. Bei diesem Körper ergab sich die lauephotographisch festgestellte Symmetrie als dihexagonal-bipyramidal. Aber wegen der Unerkennbarkeit polarer Achsen kann sowohl die ditrigonal-bipyramidale, die hexagonal-trapezoedrische, die dihexagonal-pyramidale als die dihexagonal-bipyramidale Klasse diesen Effekt hervorbringen. Die in der Literatur weit verbreitete Behauptung, daß dieser schwierige Körper rhomboedrisch kristallisiere, war also widerlegt. Aber eine Entscheidung unter den vier genannten Kristallklassen kann erst dann gegeben werden, wenn das vorliegende Lauephotogramm an Hand der oben für die Intensität gegebenen komplizierten Formel diskutiert wird.

Zweckmäßige Verwendung fand die Lauemethode bei der Untersuchung nach bestimmtem Verfahren hergestellter Wolframdrähte in Glühlampen. Das haarfeine, gegen 70 μ dicke Drähtchen wurde in den Primärstrahl gebracht und nach Überwindung einiger Schwierigkeiten ein Lauephotogramm erzeugt, das sich von einem normalen nur durch die Form der Beugungsflecken unterschied. Statt der gewöhnlichen Ellipsen erschienen schmale, verdrehte Rechtecke entsprechend dem Querschnitt der vom Röntgenlicht getroffenen Präparatteile. Es ließ sich erkennen, daß der Faden seiner ganzen Länge nach homogene Kristallstruktur besaß, also einen einzigen Kristall darstellte. Dadurch war die Entstehung des Drahtes aus pulverförmigem festen Ausgangsmaterial als ein Vorgang ganz besonderer Art zweifelsfrei nachgewiesen. Schließlich konnte noch gezeigt werden, daß die Struktur des Fadens die gleiche war wie die der sehr kleinen Partikeln des sogenannten kolloidalen Wolframpulvers, aus dem sich der Draht gebildet hatte.

Für die Schwierigkeit der Methode ist es charakteristisch, daß erst 20 Aufnahmen bei verschiedenen Stellungen des zweikreisigen

Goniometers, auf dem der Faden befestigt war, ausreichende Grundlagen zur Strukturbestimmung lieferten.

Die Modifikationsänderung des Quarzes bei 575^0, die unter Erhaltung der Form des Präparates vor sich geht, bedingt oberhalb und unterhalb des Umschlagpunktes verschiedene Lauephotogramme. Mit ihrer Hilfe läßt sich der Symmetriecharakter beider Modifikationen festlegen, außerdem auch die interessante Tatsache, daß die Grundlinien des Gitterbaues beim Umschlag nicht geändert werden. Die Verschiebungen im Gitter vollziehen sich wohl nur in ähnlicher Weise wie es beim oben angegebenen tetartoedrischen „Steinsalzgitter" gegenüber dem gewöhnlichen Braggschen Gitter der Fall ist.

8. Die Debye-Scherrersche Methode.

Mit der Erwähnung des kolloidalen Wolframpulvers wurde bereits das Resultat einer dritten Methode vorweggenommen. Ihre Ausarbeitung ist das Verdienst Debyes und Scherrers, denen wir auch alle auf diesem Wege erreichten schönen Resultate verdanken. Wieder ist monochromatisches Röntgenlicht notwendig. Der zu untersuchende Kristall wird fein gepulvert und zu einem dünnen Stäbchen gepreßt. Das Stäbchen sitzt in einem Hohlzylinder von ca. 5 cm Radius so, daß die Achse des Stäbchens mit der Zylinderachse zusammenfällt. Die Innenwand des Zylinders ist mit lichtempfindlichem Film ausgekleidet. Der Hohlzylinder trägt ein kleines Aluminiumfenster, durch welches das dünn ausgeblendete Primärstrahlbündel senkrecht zur Stäbchenachse einfällt.

Betrachten wir kurz die modifizierte Bragg-Methode, wobei der Kristall K (Fig. 14) automatisch hin und her gedreht wird und die zur Reflexion geeigneten Winkel auf einem halbkreisförmig angebrachten Film F photographisch registriert werden. Wir sehen hier, wie es eine in der Praxis meist kleine Reihe einzelner Neigungswinkel des Primärstrahls und somit auch des Reflexstrahls zum Ebenensatz gibt, bei denen Spiegelung auftritt. Wir können danach den im Debye-Scherrer-Experiment zu erwartenden Effekt bereits voraussehen.

Für jeden innerhalb eines kristallinen Pulverpartikels vorhandenen Ebenensatz können wir die Reihe der $\frac{\vartheta}{2}$-Werte nach der Gleichung $\sin\frac{\vartheta}{2}=\frac{r\lambda}{2d}$ finden. Nun haben aber in dem Pulver die sehr vielen vom Röntgenlicht getroffenen Teilchen sehr viele zufällige Lagen gegenüber dem Primärstrahl. Es werden sich also nach Wahrscheinlichkeits-

gesetzen stets genügend viel Partikel finden, für welche in bezug auf einen betrachteten Ebenensatz die geeigneten $\frac{\vartheta}{2}$-Werte vorhanden sind. Die Folge müßten Reflexstrahlen sein, die im Winkelabstand ϑ von dem aus dem Kristall heraustretenden Primärstrahl zu suchen sind. Da aber die passenden Verdrehungen der Pulverkörnchen nicht nur in der Horizontalebene, sondern auch in allen anderen durch den Primärstrahl gelegten Ebenen statthaben, so müssen wir einen Reflexstrahl mit dem Winkelabstand ϑ in allen Azimuten um den Primärstrahl herum erwarten. Die Reflexstrahlen werden also als Mantellinien eines

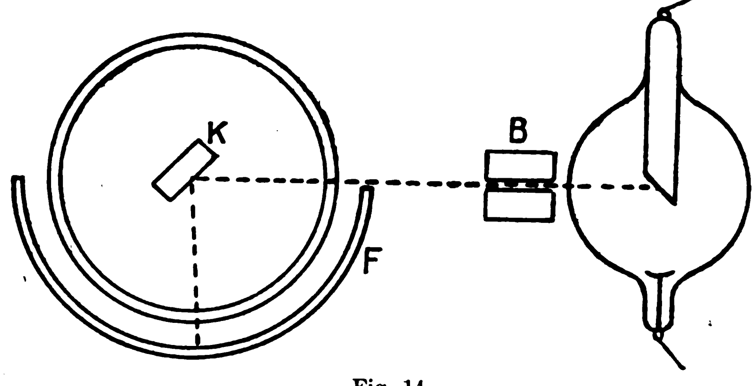


Fig. 14.

mit dem halben Öffnungswinkel ϑ um den Primärstrahl als Achse gelegten Kegels auftreten.

In Analogie mit früheren Darlegungen ergibt sich, daß auch hier nur eine beschränkte Zahl von Ebenensätzen spiegelnd wirksam sein kann, nämlich nur diejenigen, deren Abstand d innerhalb der Grenzen d_{max} und $\frac{r_{min}\lambda}{2\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)_{max}} = \frac{\lambda}{2}$ liegt. Wählt man λ ziemlich hoch, dann finden sich innerhalb der angegebenen Grenzen nur wenige Netzebenenabstände. Ersichtlich können die so ausgewählten Ebensätze auch nur in wenigen Ordnungen spiegeln, so daß eine relativ kleine Zahl von Reflexstrahlenkegeln zu erwarten ist.

Diese Kreiskegel durchdringen den zylindrischen Film in Kurven 4. Grades. Beim Lauephotogramm sind ϑ-Werte über 45^0 nur beim Diamant gefunden worden. Man kann also im Lauephotogramm bei 4 cm Abstand außer beim Diamant die Beugungsstrahlen stets auf einer

9×12-Platte auffangen. Bei dem Debye-Scherrer-Experiment sind aber Schwärzungsstreifen über den ganzen Winkelraum von $\vartheta = 0^0$ bis $\vartheta = 180^0$ verteilt. Schneiden wir also den Film in der vorderen vom Primärstrahl getroffenen Mantellinie auf, so erhalten wir das Bild der Fig. 15. Der Einstichpunkt des Primärstrahls ist infolge Überbelichtung von einem Schwärzungshof umgeben. Das nämliche gilt von dem Austrittspunkt des Primärstrahls. Dazwischen liegen, natürlich symmetrisch zum Austrittspunkt, die verschiedenen feinen Schwärzungsstreifen, deren ϑ auf der Spur einer durch den Primärstrahl und senk-

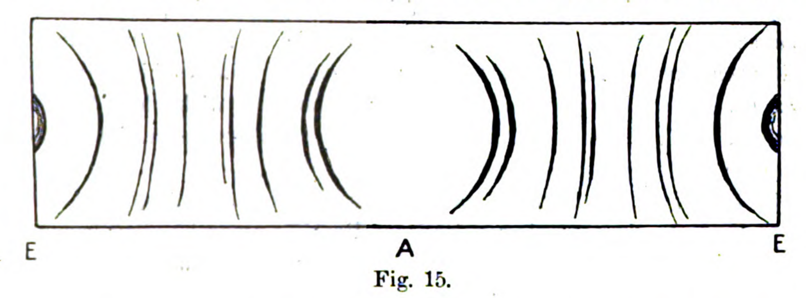


Fig. 15.

recht zur Zylinderachse gelegten Ebene leicht mit dem Maßstab gemessen werden können.

Zur Berechnung gegeben sind also eine Reihe von ϑ-Werten und die zugehörigen, durch Ausphotometrieren des Films festgestellten Intensitäten. Die Bestimmung der Struktur auf Grund dieser Daten hat sich zu einer eigenen zahlentheoretischen Technik ausgewachsen, die von A. Johnsen und O. Toeplitz und mathematisch in der vollkommensten Weise von C. Runge ausgebildet wurde. Es ist danach jedes genügend genaue Debye-Scherrer-Photogramm deutbar, auch wenn andere kristallographische Messungen an der Substanz nie vorgenommen wurden.

9. Resultate der Debye-Scherrer-Methode.

Die Möglichkeit, hochdisperse kristalline Materie auf ihren Gitterbau zu prüfen, macht Probleme lösbar, denen gegenüber die Bragg- und Laue-Methode machtlos sind. Man fand das Raumgitter gepulverter Stoffe, von denen meßbare Kristalle schwer oder gar nicht vorkommen, so von Aluminium, Graphit, Wolfram. Es ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß auch der als dritte, amorphe Modifikation des Kohlenstoffs aufgefaßte Ruß nichts weiter ist als gewöhnlicher kristalliner Graphit in äußerst feiner Verteilung. Die Erfahrung hat

gezeigt, daß die Spektrallinien des Photogramms breiter und verwaschener werden, wenn die Durchmesser der einzelnen Pulverkörnchen bis auf nahezu molekulare Dimensionen abnehmen. Bei den Photogrammen des Rußes sind bereits breite und unbestimmte Banden an Stelle der klaren Linien des gepulverten Graphits vorhanden. Die neuesten Arbeiten P. Scherrers stellen sogar eine rechnerische Beziehung zwischen dieser Erscheinung und den in Frage stehenden Durchmessern her.

Vereinzelte Beobachtungen lassen nun darauf schließen, daß auch typische Kolloide aus kristallinen Teilchen aufgebaut sind, deren Durchmesser allerdings bis auf vier Atomabstände heruntergehen. Untere Grenzen für die Anwendbarkeit der Methode scheint es hier gar nicht zu geben, da Debye und Scherrer sogar von wirklichen Flüssigkeiten, z. B. Benzol, charakteristische Schwärzungsbanden im Photogramm erhielten.

Der Kristallograph ist nach diesen Tatsachen genötigt, den auch früher schon als unpräzis empfundenen Begriff „amorph" einer genauen Revision zu unterziehen. Man geht wohl nicht zu weit, wenn man sagt: Amorphe feste Körper gibt es überhaupt nicht; es gibt nur feste Körper (Kristalle) und Flüssigkeiten mit verschiedenen, z. B. bei unterkühlten Gläsern, sehr großen Viskositäten.

Zum Schluß ist noch der Punkt hervorzuheben, in dem unsere kurz angegebenen Beziehungen zwischen Intensität der Reflexionen und Struktur des Gitters angegriffen werden müssen, damit in den Röntgenogrammen Elektronenstellungen innerhalb des Gitters sichtbar werden. Wir erinnern uns, daß wir, gestützt auf Braggs Beobachtungen, die Beugungsfähigkeit eines Atoms proportional dem Quadrat seines Gewichtes setzten. Andrerseits war durch Barkla experimentell bewiesen, daß diese Größe der ersten Potenz des Atomgewichts proportional sei, außerdem hatten frühere Messungen ergeben, daß die Beugungsfähigkeit auch von ϑ abhängig ist. Man bezeichnete sie deshalb vielfach als nicht weiter definierte Funktion ψ, und für den röntgenometrisch arbeitenden Kristallographen ergab sich hieraus stets ein Hindernis der genauen Durchrechnung seiner Photogramme. Debye hat es nun unternommen, statt der Funktion ψ einen auswertbaren mathematischen Ausdruck festzustellen unter der Annahme, daß in Wirklichkeit nicht das ganze Atom, sondern jedes Elektron einzeln beugend wirksam ist. Ein Resultat dieser Theorie ist die von Debye und Scherrer kürzlich gemachte Feststellung, daß im Kristall die bindenden Valenzelektronen nicht auf Kreisen um die Mitten der Ver-

bindungsachsen der Atome rotieren, wie dies im Verfolg Kosselscher Vorstellungen naheliegend wäre. Vielmehr sollen die Elektronen in relativ kleinem Abstand um das Atom gruppiert sein. Bei Salzen wie Lithiumfluorid sitzen nach Debye und Scherrer nicht Atome in den einzelnen Gitterpunkten, sondern Ionen, die bezüglich der Elektronenzahl mit den bekannten chemischen Ionen identisch sind.

Es muß der Zukunft überlassen werden, inwieweit diese Annahmen durch Beobachtungen an anderen Kristallen bestätigt werden. Jedenfalls aber berechtigt die Debye-Scherrersche Diskussion der Messungen zur Hoffnung, daß die Kristall-Röntgenometrie uns nicht nur das Problem der Atomörter, sondern auch das noch schwierigere der Atombindungen experimentell lösen wird.

Greifswald, den 24. Januar 1919.

(Eingegangen 28. Januar 1919.)

Bericht über die Ionisierung durch Kanalstrahlen.

Von **J. Stark.**

(Mit 9 Figuren.)

Inhalt.

Literatur.

1. W. Arnold, Über Lumineszenz. Wied. Ann. **61**, 327, 1897.
2. F. W. Aston, Experiments on a new cathode dark space in helium and hydrogen. Proc. Roy. Soc. **80**, 45—49, 1908.
3. L. W. Austin, On an emission of negatively charged particles produced by canal rays. Phys. Rev. **22**, 312—319, 1906.
4. H. Baerwald, Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen ausgelösten Sekundärstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 675—680, 1912.
5. H. Baerwald, Über die von Kanalstrahlen ausgelöste Sekundärstrahlung. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 867—874, 1912.
6. H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 643—669, 1913.
7. H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen. (Zur Kritik der Methoden.) Ann. d. Phys. **42**, 1287—1310, 1913.
8. H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen in Gasen und Dämpfen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 789—798, 1914.
9. E. v. Bahr u. J. Franck, Über Ionisation durch positive Ionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 57—68, 1914.
10. Ch. Füchtbauer, Über eine von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung und über eine Reflexion der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 153—157, 1906.
11. Ch. Füchtbauer, Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten Strahlen. Phys. Ztschr. **7**, 748—750, 1906.
12. Ch. Füchtbauer, Über Sekundärstrahlen. Ann. d. Phys. **23**, 301—307, 1907.
13. S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtemission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 9—15, 1918.
14. W. J. Pawlow, On the ionization of gases by collision and the ionizing

potential for positive and negative corpuscles. Proc. Roy. Soc. **90**, 398—411, 1914.

15. C. Ramsauer, Über Analogien im Verhalten bewegter Elektronen und Atome gegenüber ruhenden Atomen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 515—533, 1912.
16. B. Saxén, Energiemessungen an Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **38**, 319—354, 1912.
17. H. Seeliger, Über Gasionisation durch Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **12**, 839—842, 1911.
18. J. Stark, Über Ionisierung durchströmter Gase und die unipolare Entladung an glühenden Körpern. Ann. d. Phys. **4**, 402—415, 1901.
19. J. Stark, Über Ionisierung von Gasen durch Ionenstoß. Ann. d. Phys. **7**, 417—439, 1902.
20. J. Stark, Ionentheorie der elektrischen Selbstentladung. Ann. d. Phys. **7**, 919—931, 1902.
21. J. Stark, Der Ionenstoß als Ionisator in neueren Versuchen. Ann. d. Phys. **8**, 815—828, 1902.
22. J. Stark, Einfluß der Temperatur auf die Ionisierung durch Ionenstoß. Ann. d. Phys. **8**, 829—841, 1902.
23. J. Stark, Versuche über die Ionisierung durch den Stoß positiver Ionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 104—120, 1904.
24. J. Stark, Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **21**, 427, 1906.
25. J. Stark, Über die mehrfache positive Ladung chemischer Atome. Phys. Ztschr. **14**, 965—969, 1913.
26. J. Stark, Elektronenaffinität bei der Stoßionisierung von Atomen in chemischen Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 809—812, 1913.
27. J. Stark u. G. Wendt, Serienemission an festen Metallverbindungen durch Kanalstrahlen. Schwellenwert der erregenden Energie. Ann. d. Phys. **38**, 669—689, 1912.
28. J. J. Thomson, The genesis of the ions in the discharge of electricity through gases. Phil. Mag. **50**, 278—283, 1900.
29. J. J. Thomson, Einige Versuche über Kanalstrahlen. Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 212—224, 1905; Beiblätter **30**, 971, 1906.
30. W. Völker, Über die Abgabe positiver Elektrizität durch Salze von Alkalien und elektrischen Erden unter der Wirkung von Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **57**, 257—277, 1918.
31. E. Warburg, Über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **31**, 545—594, 1887.
32. E. Warburg, Über eine Methode, Natriummetall in Geißlersche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **40**, 1—17, 1890.
33. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Einfluß von Kanalstrahlen auf die elektrischen Eigenschaften von Entladungsröhren. Wied. Ann. **62**, 468—473, 1897.

I. Abtrennung von Elektronen durch Kanalstrahlen von Metallflächen.

§ 1. Einleitung. — Die Natur der Kanalstrahlen[1]) kann heute als aufgeklärt betrachtet werden. Ursprünglich bezog sich der Name Kanalstrahlen nur auf diejenigen Strahlen, welche hinter der Kathode des Glimmstromes aus einem Kanal in ihr austreten. Wie die eingehende Untersuchung ergeben hat, bestehen diese Strahlen aus Atomen und Molekülen, die zum Teil elektrisch ungeladen, zum Teil positiv, zum Teil negativ geladen sind; zwischen die Strahlen neutraler und positiver Atome und Moleküle ist außerdem eine beträchtliche Zahl neutraler Quantenpaare[2]) geschaltet; sie sind Paare aus einem positiven Atom oder Molekül und einem Elektron, welche in der Wiedervereinigung zu einem neutralen Atom oder Molekül begriffen sind.

Nach dieser Feststellung der Natur der Kanalstrahlen in dem ursprünglichen Sinne des Wortes kann die Bezeichnung Kanalstrahlen auf alle Fälle von Strahlen angewandt werden, welche aus einem Gemisch positiver, negativer und neutraler Atome und Moleküle, sowie neutraler Quantenpaare bestehen, die angenähert in derselben Richtung mit Geschwindigkeiten laufen, welche beträchtlich größer sind als die mittlere thermische Geschwindigkeit der sie umgebenden Gasmoleküle.

In diesem Sinne sind auch diejenigen Strahlen als Kanalstrahlen zu bezeichnen, welche vor der Kathode des Glimmstromes oder vor einer Wehnelt-Kathode aus der vor ihr liegenden Glimmschicht heraus nach der Kathode zu laufen. Sobald diese Strahlen die Kathodenoberfläche passiert haben, wurden sie ja ohnedies bereits bisher Kanalstrahlen genannt; sie haben natürlich unmittelbar vor dem Passieren der Kathodenoberfläche dieselbe Zusammensetzung wie unmittelbar nach dem Passieren.

Ferner dürfen als Kanalstrahlen diejenigen Moleküle oder Atome bezeichnet werden, welche mit einer positiven Ladung von einer Anode ausgehen und unter der Wirkung eines vor ihr liegenden Spannungsabfalles eine Geschwindigkeit erlangen, welche die mittlere thermische Geschwindigkeit übersteigt. Die sogenannten Anodenstrahlen sind darum als eine Art von Kanalstrahlen zu bezeichnen, ebenso die von der Spitzenanode des positiven Spitzenstromes weglaufenden Strahlen

1) Literatur: W. Wien, Kanalstrahlen, Handbuch d. Rad. IV, 1; Leipzig 1917.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 188, 1916; **51**, 220, 1916.

und diejenigen Strahlen, welche von der Oberfläche eines glühenden Körpers positiv geladen ausgehen und aus einem vor diesem liegenden elektrischen Feld eine beträchtliche Geschwindigkeit gewinnen.

Streng genommen gehören auch die zweifach positiv geladenen schnellen *He*-Atome aus Radioelementen, die α-Strahlen, zu der Gruppe der Kanalstrahlen. Indes werden sie mit Recht in der Regel für sich allein behandelt, weil sie infolge ihrer sehr großen Geschwindigkeit in ihren Eigenschaften erheblich von den langsameren Kanalstrahlen verschieden sind (15). Demgemäß sind die α-Strahlen auch in dem vorliegenden Bericht nicht berücksichtigt.

Die Ionisierung, d. h. die Abtrennung einer frei beweglichen Elementarladung von einer sie zuvor bindenden entgegengesetzten gleich großen Elementarladung, erfolgt bei den Kanal- wie bei den Kathodenstrahlen (Elektronen) durch den Stoß des Strahlenteilchens auf ein Atom.

Die Verschiedenheit der Massen eines Kanal- und eines Kathodenstrahlteilchens bedingt indes große Unterschiede in der Art der Ionisierung. Die Ionisierung eines Atoms durch einen Kathodenstrahl, mag es einem Molekül in einem Gase oder einer festen Oberfläche angehören, besteht nach den bisherigen Erfahrungen ausschließlich in der Abtrennung eines Elektrons. Infolge des kleinen Volumens des Kathodenstrahlteilchens greift nämlich dieses bei größeren Geschwindigkeiten nicht an der ganzen Atommasse an, sondern nur an den ihm zunächst liegenden Atomteilen. Nur auf ein Elektron oder mehrere Elektronen des Atoms vermag es im Stoß so viel Bewegungsgröße zu übertragen, daß diese von dem Atom sich trennen und frei beweglich werden können.

Anders liegt der Fall bei den stoßenden Atomen der Kanalstrahlen. Dank ihres größeren Volumens, das von der Ordnung desjenigen des gestoßenen Atoms ist, können sie im allgemeinen an einem größeren Teil des gestoßenen Atoms oder an dem ganzen Atom angreifen und somit nicht bloß auf abgetrennte Elektronen, sondern auch auf das ganze Atom Bewegungsgröße übertragen.

Infolge dieser Verhältnisse sind verschiedene Fälle von Ionisierung durch Kanalstrahlen möglich. Diese kann erstens wie im Falle der Kanalstrahlen in einer Abtrennung negativer Elektronen von den gestoßenen Atomen bestehen. Dieser Fall wird in der Literatur auch als Erzeugung von Sekundärstrahlen durch Kanalstrahlen bezeichnet, insofern die abgetrennten Elektronen als „sekun-

däre" Kathodenstrahlen betrachtet werden. Er ist bis jetzt am eingehendsten untersucht worden.

Der zweite Fall der Ionisierung durch Kanalstrahlen besteht darin, daß von dem stoßenden Strahlenteilchen selbst, sei es ein neutraler Strahl, ein Quantenpaar oder ein negativer Strahl, ein Elektron infolge des Zusammenstoßes mit einem ruhenden Atom abgetrennt wird. Soweit diese Selbstionisierung der Kanalstrahlen an der Aufrechterhaltung des Gleichgewichts zwischen neutralen, positiven und negativen Strahlen in einem Kanalstrahlenbündel beteiligt ist, ist sie in diesem Bericht nicht behandelt; sie ist eingehend in dem bereits erwähnten Artikel von W. Wien dargestellt. Hier ist sie lediglich zur Erklärung einiger in Betracht kommender Erscheinungen herangezogen.

Drittens kann der Stoß von Kanalstrahlen auf mehratomige Gasmoleküle oder auf feste Oberfläche zur Abtrennung positiv oder negativ geladener Atome oder Moleküle führen. Dieser Fall ist bis jetzt erst wenig untersucht; er ist im letzten Abschnitt dieses Berichts behandelt.

Die Möglichkeit dieses dritten Falles von Ionisierung durch Kanalstrahlen ist darin begründet, daß, wie bereits erwähnt wurde, das stoßende Kanalstrahlteilchen auf das gestoßene Atom Bewegungsgröße zu übertragen vermag. Die Kanalstrahlen stehen in dieser Hinsicht in der Mitte zwischen den langsameren Gasmolekülen bei mäßigen Temperaturen und den viel schnelleren α-Strahlen. Wie man weiß, durchqueren diese andere Atome, ohne auf sie Bewegungsgröße zu übertragen. Andererseits tauschen langsame Gasmoleküle bei Zusammenstößen Bewegungsgröße aus. Wie zu erwarten ist, gibt es in dieser Hinsicht bei den Kanalstrahlen Fälle, welche demjenigen der α-Strahlen nahestehen. So können schnelle H-Kanalstrahlen auf Atome schwerer Elemente stoßen und sie zur Lichtemission anregen, ohne auf sie eine merkliche Bewegungsgröße zu übertragen, wie von L. Vegard [1]) vermutet, von W. Wien [2]) und mir [3]) nachgewiesen wurde. Es können aber auch Kanalstrahlen bei ihrem Stoß auf leichtere Atome auf diese Bewegungsgröße übertragen, wie ich [3]) zeigte; und die von mehreren Beobachtern nachgewiesene Reflexion von langsamen H-Kanalstrahlen an festen Flächen schließt ja ebenfalls eine Übertragung von Bewegungsgröße in sich.

---

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. **41**, 638, 1913

2) W. Wien, Ann. d. Phys. **43**, 955, 1914.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. **42**, 163, 1913.

§ 2. **Erster Nachweis der Ionisierung durch Kanalstrahlen.** — W. Arnold (1) hat im Jahre 1897 beobachtet, daß eine Platte, welche von Kanalstrahlen im engeren Sinne getroffen wird, rasch sowohl eine positive wie eine negative Ladung verliert. Er ließ jedoch unentschieden, ob die Kanalstrahlen das Gas vor der Platte leitend machen oder ob sie von der Oberfläche der Platte positive und negative Ionen abtrennen.

In demselben Jahre zeigten E. Wiedemann und G. C. Schmidt (33), daß ein Gas von Kanalstrahlen leitend gemacht wird. Sie fanden nämlich, daß man durch das durchstrahlte Gas zwischen zwei Elektroden quer zu dem Kanalstrahlenbündel schon mit 2 Volt elektromotorischer Kraft einen ziemlich starken Strom senden kann.

Im Jahre 1900 sprach dann J. J. Thomson (28) den allgemeinen Satz aus, daß positive und negative Ionen, wenn ihre kinetische Energie hinreichend groß ist, durch ihren Stoß neutrale Atome zu ionisieren vermögen, indem sie von ihnen negative Elektronen abtrennen. Er wendete selbst diesen Satz auf die positiven Ionen an, welche auf die Kathode des Glimmstromes zufliegen und bei Anwesenheit von Kanälen hinter ihr als Kanalstrahlen auftreten; auf ihren Stoß führte er die Ionisierung dicht vor der Kathode zurück. Ich habe dann (1902) diesen Gedanken ausführlich behandelt (18, 19, 20, 21). Und da bereits damals die Ionisierung in Gasen in den meisten Fällen als eine Abtrennung negativer Elektronen von neutralen Atomen erkannt war, so bestand schon seit 1900 für den Kenner kein Zweifel mehr, daß schnelle positive Ionen — dafür wurden die Kanalstrahlen damals noch ausschließlich gehalten — durch ihren Stoß von neutralen Atomen Elektronen abtrennen können, mögen die Atome Gasmolekülen oder festen Oberflächen angehören.

Nichtsdestoweniger erschien der Nachweis wünschenswert, daß diese theoretisch erwartete Erscheinung tatsächlich ist. Diesen Nachweis führten unabhängig voneinander J. J. Thomson (29), Ch. Füchtbauer (10) und L. W. Austin (3). Thomson ließ Kanalstrahlen hinter der Kathode eines Glimmstromes schief zu ihrer Achse auf eine Metallplatte auffallen. Lud er diese negativ auf 80 Volt gegen die geerdete Kanalstrahlenkathode, so ging von der Auftreffstelle ein Strahlenbündel aus, das gemäß seiner leichten magnetischen Ablenkbarkeit aus Kathodenstrahlen bestand. Es trennten somit die Kanalstrahlen durch ihren Stoß auf die metallische Oberfläche Elektronen ab; durch das im Gasraum liegende elektrische Feld wurde deren Geschwindigkeit so vergrößert, daß sie beobachtbar wurden.

Füchtbauer und Austin ließen ein und dasselbe Kanalstrahlenbündel hinter einer geerdeten Glimmstromkathode einmal in einen geschlossenen Käfig und einmal auf eine Metallplatte fallen und maßen in beiden Fällen die Stärke des durch ein Galvanometer zur Erde fließenden Stromes. Der Käfig hielt sowohl die in ihn tretenden Kanalstrahlen nahezu restlos fest, als auch zum größten Teil die Ladungen, welche sie durch ihren Stoß auf die Käfigwand frei machten; dagegen konnten diese abgetrennten Ladungen von der frei stehenden Platte sich entfernen, ebenso die an ihr reflektierten Kanalstrahlen. Nun ergab sich der Strom i_k von dem Käfig erheblich kleiner als der Strom i_p von der Platte, beide waren positiv. Hieraus schlossen Füchtbauer und Austin, daß die Differenz $i_p - i_k$ bedingt werde durch die Abgabe negativer Ladung von Seite der Metallplatte unter der Wirkung der auftreffenden Kanalstrahlen. Daß diese negative Ladung aus Elektronen bestand, schlossen die beiden Forscher, insonderheit Austin auf Grund besonderer Versuche, daraus, daß die abgetrennten negativen Ladungen schon durch schwache magnetische Felder wie langsame Kathodenstrahlen abgelenkt werden konnten.

§ 3. Ionisierung durch Kanalstrahlen an der Kathode des Glimmstromes, Ionisierungsspannung. Vor der Kathode des Glimmstromes findet, wie zuerst J. J. Thomson (28) erkannt hat, eine zweifache Ionisierung statt. Seine Ansicht hierüber ist in folgenden Worten enthalten: „Das Ergebnis einer solchen Untersuchung führt zu der Folgerung, daß ein Ionisierungszentrum dicht an der Kathode und das andere in der negativen Glimmschicht ist. Gemäß der in dieser Abhandlung vertretenen Ansicht stellen diese Zentren wechselseitig abhängige und sozusagen sich erneuernde Systeme dar, insofern die Ionisierung in der negativen Glimmschicht von den aus dem Zentrum an der Kathode kommenden Elektronen herrührt, die Ionisierung dicht an der Kathode dagegen von den positiven Ionen bewirkt wird, welche von dem Zentrum in der negativen Glimmschicht kommen."

Diesen Gedanken Thomsons habe ich dann in folgender Weise ausgebaut (19). Die Abtrennung eines Elektrons von seinem Atom erfordert eine gewisse Arbeit entgegen der Kraft zwischen Elektron und positivem Atomrest. Die kinetische Energie des positiven Ions muß darum oberhalb eines gewissen Schwellenwertes liegen, wenn es befähigt sein soll, durch seinen Stoß ein Elektron von seinem Atom abzutrennen. Läßt man also das positive Ion seine kinetische Energie aus dem freien Fall durch eine Spannungsdifferenz gewinnen, so muß ein bestimmter kleinster Wert dieser Spannungs-

differenz, „die Ionisierungsspannung", bestehen, bei dessen Unterschreitung die Stoßionisierung durch positive Ionen aufhört.

In Anwendung auf die Vorgänge vor der Kathode des Glimmstromes läßt sich folgern, daß der Spannungsabfall vor dieser, gemessen von ihrer Oberfläche bis zur negativen Glimmschicht, „der Kathodenfall", nicht unter einen bestimmten kleinsten Wert sinken kann. Wie E. Warburg (31, 32) gezeigt hat, ist dies tatsächlich der Fall; der kleinste Wert des Kathodenfalls des Glimmstromes heißt bekanntlich der normale Kathodenfall. Dieser stellt also die Ionisierungsspannung der positiven Ionen an der Kathode des Glimmstromes dar.

Dieser Satz muß indes noch genauer gefaßt werden. Es sind zwei Fälle von Ionisierung an der Kathode des Glimmstromes möglich. Erstens können die positiven Ionen, wenn sie an der Oberfläche der Kathode eintreffen, die unmittelbar an ihr liegenden Gasmoleküle ionisieren, zweitens mögen sie die Metallatome der Oberfläche selbst treffen und aus diesen Elektronen abtrennen. Wie früher, so ziehe ich auch jetzt noch die Ansicht vor, daß bei normalem Kathodenfall in der Mehrzahl der Fälle die Ionisierung durch die positiven Ionen an den Gasmolekülen erfolgt, welche unmittelbar an der Kathodenoberfläche liegen. Diese befinden sich freilich in einem anderen Zustand als die frei im Gasraum herumschwirrenden Moleküle; sie sind nämlich durch Kräfte an die Metalloberfläche gebunden. Diese Kräfte mögen lediglich eine Adsorption einer sehr dünnen Gashaut oder eine Art chemischer Bindung der Gasmoleküle an die Metalloberfläche bewirken; zur Kennzeichnung der Einwirkung des Metalls auf die Moleküle an seiner Oberfläche benützte ich in vielleicht wenig glücklicher Weise das Wort katalytisch.

Insofern die Gasmoleküle, welche bei normalem Kathodenfall an der Kathodenoberfläche ionisiert werden, fest an diese gebunden sind und nicht mehr in demselben Zustand wie die freien Gasmoleküle sich befinden, kann man sie als eine feste Oberfläche betrachten und ihre Ionisierung unter den Fall der Abtrennung negativer Elektronen von Metallflächen rechnen. Unter diesem Gesichtspunkt tut man besser, statt von einer Ionisierung (katalytisch beeinflußter) gebundener Gasmoleküle an einer Metallkathode zu sprechen, sie als Ionisierung einer Oberflächenhaut zu bezeichnen.

Daß Metallflächen in chemisch aktiven Gasen mit einer fest an ihnen haftenden Haut sich bedecken, ist bekannt. Fallen darum die langsamen positiven Ionen aus dem normalen Kathodenfall auf die

Oberfläche auf, so stoßen sie zunächst auf die Atome der Oberflächenhaut und ionisieren diese. Schnelle Kanalstrahlen freilich, wie sie weiter unten behandelt werden, durchfliegen die Oberflächenhaut und stoßen auf die Metallatome unter ihr.

Daß bei der Ionisierung durch die langsamen positiven Ionen des normalen Kathodenfalls die Oberflächenhaut auf der Kathode in erster Linie in Frage kommt, wird durch folgende Erscheinung bestätigt oder läßt sich umgekehrt aus ihr folgern. Wie besonders E. Warburg (31, 32) gezeigt hat, haben schon ganz geringe Spuren eines beigemischten fremden Gases einen großen Einfluß auf den Wert des Kathodenfalls in einem Gase. So fand er den Kathodenfall an Platin in Stickstoff, der Spuren von Wasserdampf und Sauerstoff enthielt, zu 260 Volt, nach sorgfältiger Trocknung stieg er bei Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff auf 343 Volt, in reinem Stickstoff dagegen betrug er 232 Volt.

Gemäß den vorstehenden Darlegungen ist der normale Kathodenfall an Metallen in chemisch aktiven Gasen weder für das freie Gasmolekül noch für das Kathodenmetall charakteristisch, sondern er ändert sich für dasselbe Gas von Metall zu Metall, je nach dessen Einfluß auf die an seiner Oberfläche gebundenen Moleküle. Diese Folgerung der Theorie wird durch die Erfahrung bestätigt.

Der zweite mögliche Fall von Ionisierung bei normalem Kathodenfall, die Abtrennung von Elektronen aus der Metallfläche selbst, ist nur für Gase zu erwarten, welche ebenso wie zwischen ihren eigenen Molekülen auch zwischen diesen und Metallatomen keine Kräfte betätigen. Es sind dies die Edelgase. Unter ihnen kommt an erster Stelle in dieser Hinsicht das Helium in Betracht. Die Edelgase lehnen ja jegliche chemische Bindung ab und Helium zeigt selbst bei tiefen Temperaturen noch keine erhebliche Adsorption an festen Oberflächen. Der Kathodenfall in ganz reinem Helium, Neon und Argon stellt darum den Schwellenwert dar, oberhalb dessen die kinetische Energie eines He^{+}-, Ne^{+}- und A^{+}-Ions liegen muß, wenn durch seinen Stoß aus der Oberfläche des angegebenen Metalls ein Elektron abgetrennt werden soll.

§ 4. Messungen des normalen Kathodenfalls des Glimmstromes. — Nach diesen Darlegungen seien nunmehr einige Messungen des normalen Kathodenfalls aus der Literatur wiedergegeben. Derartige Messungen sind in großer Zahl ausgeführt worden; sie sind zusammengestellt von E. Gehrcke im III. Band des Handbuches der Radiologie

(Herausgeber E. Marx) S. 202. Ich entnehme aus der hier mitgeteilten Tabelle die folgenden Zahlen für den normalen Kathodenfall in Volt.

Tabelle I.

Gas	*Pt*	*Hg*	*Ag*	*Cu*	*Fe*	*Zn*	*Al*	*Mg*	*Na*	*Na*+*K*	*K*
H_2	300		295	300	290	280	190	168	185	169	172
N_2	232		226					207	178	125	170
He	165	226	162	177	161	143	141	125	80	78,5	69
A	163	142,5								63	

Zum Verständnis dieser Tabelle sei noch einmal betont, daß die Werte des Kathodenfalls für die chemisch aktiven Gase nicht für die Metalle an sich charakteristisch sind, sondern sich auf die an der Oberfläche der Metalle sitzende Haut beziehen; so sind z. B. eine *Na*- und *K*-Kathode in H_2 und N_2 mit einer Hydrid- und Nitridhaut bedeckt. Allein die Werte für *He* und *A* beziehen sich auf die Abtrennung negativer Elektronen von der Metallfläche selbst.

An der Tabelle I fällt zunächst auf, daß der Kathodenfall für ein jedes Metall in H_2 und N_2 erheblich größer ist als in *He*. Dieser Unterschied erklärt sich in erster Linie in folgender Weise. In H_2 und N_2 vollzieht sich die Ionisierung (Abtrennung negativer Elektronen) an gebundenen *H*- und *N*-Atomen in der Oberflächenhaut, nicht ausschließlich an Metallatomen, wie es in reinem *He* der Fall ist. Die Ionisierungsarbeit an *H*- und *N*-Atomen ist zumeist größer als an den Atomen der Metalle, das gleiche gilt darum für die Werte des Kathodenfalls in H_2 und N_2 (Ionisierung von *H*- und *N*-Atomen) und in *He* (Ionisierung von Metallatomen).

Wie weiter an der Tabelle I auffällt, ist die Ionisierungsspannung (Kathodenfall) des Heliums für die Alkalien am kleinsten, dann folgt diejenige für die alkalischen Erden, noch größer ist diejenige für die Schwermetalle. Hieraus ist zu folgern, daß die Abtrennung negativer Elektronen von den Atomen der Alkalien weniger Arbeit erfordert als im Falle der übrigen Metalle. Diese Folgerung läßt sich ja auch aus der Erscheinung ziehen, daß die Dämpfe der Alkalien in der Bunsenflamme stärker ionisiert sind und auch viel intensiver die Emission ihrer Serienlinien zeigen als die Dämpfe anderer Metalle.

Lehrreich ist endlich an der Tabelle I, daß der Kathodenfall in Argon für die verschiedenen Metalle in den drei ange-

gebenen Fällen etwas kleiner ist als derjenige in Helium. Da der Kathodenfall in Argon wohl ebenso wie derjenige in Helium die Ionisierungsspannung für das reine Metall darstellt, so ist jener Unterschied in folgender Weise zu deuten. Die Energie des abgetrennten Elektrons in bezug auf die Metalloberfläche ist die gleiche, mag das Elektron durch den Stoß eines He^+- oder eines A^+-Ions abgetrennt sein; indes ist die Abtrennungsarbeit und somit der Wirkungsgrad der Ionisierung (Energie im Verhältnis zur Abtrennungsarbeit) im allgemeinen von Ionisator zu Ionisator verschieden, und zwar ist sie in dem vorliegenden Falle für das A^+-Ion kleiner als für das zehnmal leichtere He^+-Ion.

Nachdem durch die vorstehenden Darlegungen die Hauptzüge der Erscheinung der Ionisierung durch die positiven Ionen im normalen Kathodenfall des Glimmstromes klargestellt sind, seien noch folgende ergänzende Bemerkungen gemacht. Es ist oben nur von der Ionisierung durch die positiven Ionen die Rede, obwohl in den Kanalstrahlen, welche auf die Kathode des Glimmstromes zulaufen, neben positiven auch neutrale Strahlen enthalten sind und auch diese bei genügender Energie durch ihren Stoß Ionisierung zu bewirken vermögen. Indes kommen bei Herstellung einer frei zu durchfallenden Spannungsdifferenz, welche die zur Ionisierung eben ausreichende Energie liefert, tatsächlich nur diejenigen positiven Ionen in Betracht, welche die ganze Spannnungsdifferenz positiv geladen durchliefen, nicht die neutralen Strahlen, welche nur einen Teil der Spannungsdifferenz positiv, den übrigen neutral durchliefen und darum keine so große kinetische Energie wie jene gewinnen konnten.

Sowohl die Energie eines abgetrennten Elektrons in bezug auf sein Atom oder seine Metallfläche wie erst recht die Ionisierungsarbeit ist erheblich größer als die mittlere thermische Energie eines Gasmoleküls bis zu 1000°. Infolgedessen muß, worauf ich frühzeitig hinwies (22), der normale Kathodenfall sowohl wie der anormale bis zu etwa 1000° unabhängig von der Temperatur sein. Dies wurde in der Tat von G. C. Schmidt[1]) für den normalen, von mir[2]) für den anormalen Kathodenfall gezeigt.

Durch ein magnetisches Feld wird wohl die Bahn, aber nicht die kinetische Energie positiver und negativer Ionen beeinflußt. Wenn aber der normale Kathodenfall des Glimmstromes, wie es oben dar-

---

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1, 625, 1900.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. 12, 1, 1903.

gelegt ist, eine rein energetische Bedingung für den Eintritt der Ionisierung an der Kathodenfläche durch den Stoß positiver Ionen darstellt, so darf ein magnetisches Feld den normalen Kathodenfall nicht verändern. Dies trifft, wie ich zeigte[1]), in der Tat zu.

§ 5. Geschwindigkeit der von langsamen Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen. — Nach den vorausgehenden Darlegungen werden von der Oberfläche der Kathode des Glimmstromes durch den Stoß der auftreffenden positiven Ionen negative Ionen abgetrennt. Diese sind negative Elektronen. Denn die von der Oberfläche der Kathode kommenden im Kathodendunkelraum beschleunigten negativen Strahlen (Kathodenstrahlen) sind ja gemäß ihrer magnetischen Ablenkung negative Elektronen.

Es erhebt sich die Frage nach der Geschwindigkeit der Elektronen, welche im normalen Kathodenfall von der Oberfläche der Kathode abgetrennt werden. Diese Frage läßt sich auf Grund interessanter Beobachtungen und Messungen von F. W. Aston (2) beantworten. Wie dieser Forscher zeigte, tritt in Helium und Wasserstoff bei 200 bis 800 Volt Kathodenfall unmittelbar an der Kathode des Glimmstromes ein Dunkelraum auf, der viel kürzer (0,02—0,1 cm) als der gewöhnliche Dunkelraum (0,4—3,8 cm) ist. Aston deutet diesen neuen Dunkelraum mit Recht in folgender Weise. Von der Kathode gehen die langsamen Elektronen aus, welche durch den Stoß positiver Ionen abgetrennt werden. Sie erhalten, indem sie das elektrische Feld vor der Kathode frei durchfallen, kinetische Energie. Wenn diese gleich der Ionisierungsspannung der Gasmoleküle geworden ist, auf welche sie stoßen, dann ionisieren sie diese und regen die entstehenden positiven Ionen gleichzeitig zu Lichtemission an. In derjenigen Ebene also, welche gegen die Kathode eine Spannungsdifferenz gleich der Ionisierungsspannung des Füllgases für Elektronenstoß besitzt, tritt Leuchten auf und liegt somit das Ende des auf der Kathode sitzenden Dunkelraumes. Aston hat die auf diesem liegende Spannungsdifferenz angenähert (15 bzw. 30 Volt) bestimmt und sie in guter Übereinstimmung mit den Ionisierungsspannungen des Wasserstoffs und Heliums für Elektronenstoß (11,5 bzw. 20,5 Volt) gefunden.

Aus der Übereinstimmung zwischen diesen Ionisierungsspannungen und den von Aston ermittelten Spannungsdifferenzen sowie aus der Schärfe des Einsetzens der Lichtemission am Ende des kurzen Dunkelraums folgt nun, daß die Geschwindigkeit, welche die abge-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **12**, 31, 1903.

trennten Elektronen aus der Kathodenoberfläche (Aluminium) infolge des Stoßes positiver Ionen in den Gasraum mitbringen, in der Mehrzahl der Fälle kleiner als 4 Volt sein muß.

§ 6. Ionisierung durch Kanalstrahlen von einem glühenden Körper an einer Kathode. — Von einem glühenden Körper werden außer negativen Elektronen im allgemeinen auch positive Ionen abgegeben. Wie es bei den Ionen in der negativen Schicht des Glimmstromes der Fall ist, kann man die von einem glühenden Körper abgegebenen positiven Ionen durch ein elektrisches Feld auf ihrer freien Weglänge so stark beschleunigen lassen, daß sie durch ihren Stoß von Gasmolekülen oder einer Metallfläche Elektronen abzutrennen vermögen.

Diesen Gedanken habe ich (23) in folgender Weise geprüft. In einer kleinen 2,5 cm weiten Glaskugel stand einem kurzen weißglühenden Kohlenfaden (5,8 Volt Klemmspannung) in 6 mm Abstand ein 2 mm dicker Kupferstift gegenüber. Zwischen Stift und Faden wurde eine Spannungsdifferenz hergestellt, so daß dieser positiv, jener negativ war. Die Spannungsdifferenz wurde von kleinen bis zu großen Werten variiert und gleichzeitig die Stromstärke gemessen. Dies geschah für eine Reihe von Drucken des Füllgases (Stickstoff mit etwas Sauerstoff). So wurden Kurven erhalten, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind.

Diese Kurven sind in folgender Weise zu deuten. Für eine Spannungsdifferenz unterhalb 320 Volt besteht die Stromstärke zwischen Kohlenanode und Stiftkathode in der Strömung der positiven Ionen, welche von dem glühenden Kohlenfaden abgegeben werden. Warum die Stromstärke zwischen 100 und 300 Volt nicht gesättigt ist, sondern langsam ansteigt, ist weiter unten (§ 11) erklärt. Oberhalb von 320 Volt Spannungsdifferenz zeigen nun die Strom-Spannungskurven nach einem Wendepunkt einen sehr raschen Anstieg. Dieser rührt daher, daß für eine so große Spannungsdifferenz die positiven Ionen von der Kohle her zum Teil ihre Ionisierungsspannung für die Gasmoleküle oder die Kathodenoberfläche durchlaufen haben und durch ihren Stoß Elektronen abtrennen. Ihre Stromstärke wird dann durch diejenige dieser Elektronen und durch die Stromstärke der von diesen neu erzeugten positiven Ionen erhöht. Der kleinste Wert der Spannungsdifferenz, bei welcher der Wendepunkt im Anwachsen der Stromstärke sich zeigt, ist die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für Abtrennung negativer Elektronen aus der Gashaut an der Oberfläche der Kupferkathode.

Dieser Wert (320 Volt) muß, wenn die bisher vorgetragenen Theorien richtig sind, übereinstimmen mit dem normalen Kathodenfall des Glimmstromes unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen. Dies war in der Tat der Fall. Wurde nämlich zwischen der Kohlenanode und der Kupferkathode ein Glimmstrom mit normalem Kathodenfall hergestellt, so betrug dessen Wert 320 Volt.

Die vorstehenden unter den hier entwickelten theoretischen Gesichtspunkten angestellten Beobachtungen bilden eine wertvolle Be-

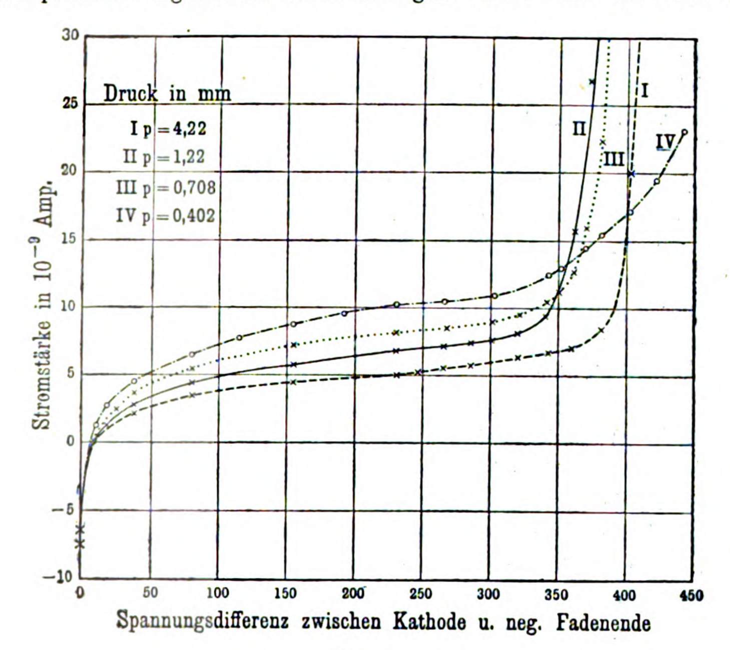


Fig. 1.

stätigung der von mir gegebenen Theorie des normalen Kathodenfalls. Ähnliche Beobachtungen waren übrigens schon vor mir gelegentlich gemacht (J. A. Mc Clelland, später O. W. Richardson, H. A. Wilson), aber erst von mir (21) in dem vorstehenden Sinne gedeutet worden.

§ 7. Erscheinungen bei der Abtrennung von Elektronen durch schnelle Kanalstrahlen. — Unter schnellen Kanalstrahlen sind hier Kanalstrahlen verstanden, welche durch einen Kathodenfall größer als 3000 Volt erzeugt wurden. Ihre ionisierende Wirkung tritt uns in zwei Fällen entgegen. Sie können nämlich erstens auf die

Kathodenoberfläche des Glimmstromes selbst auffallen und aus ihr Elektronen abtrennen, oder sie können aus Kanälen hinter der Kathode austreten und außerhalb des sie erzeugenden Glimmstromes auf die Oberfläche eines festen Körpers stoßen. Bis jetzt ist hauptsächlich der zweite Fall der Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Dieser Fall ist in mehrfacher Hinsicht verwickelter als die Abtrennung von Elektronen durch die langsamen posstiven Strahlen von der Oberfläche der Kathode bei normalem Kathodenfall des Glimmstromes.

Erstens treten in jenem Falle neben den positiven Strahlen eines Kanalstrahlenbündels auch die neutralen Strahlen als Ionisatoren in Wirkung. Wie H. Baerwald (5) nachgewiesen hat, unterscheidet sich die Abtrennung negativer Elektronen durch neutrale Strahlen hinsichtlich der Menge der abgetrennten Elektronen nicht von der Wirkung der positiven Strahlen, ein Verhältnis, das ja von vornherein wahrscheinlich ist. Indes tritt in ihrem Falle nicht bloß die Abtrennung von Elektronen aus der gestoßenen Oberfläche, sondern auch die Abtrennung negativer Elektronen von den stoßenden neutralen Strahlenteilchen selbst ins Spiel. Auf diesen Punkt wird weiter unten bei der Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen zurückzukommen sein.

Zweitens vermögen die schnellen Kanalstrahlen, wie ich und Wendt[1]) (2) gezeigt haben, durch die oberste Atomschicht einer festen Oberfläche unter diese in das Innere eines festen Körpers einzudringen im Unterschied von den langsamen Strahlen, welche nur auf die an der Oberfläche eines festen Körpers liegenden Atome stoßen. Die in jenem Falle durch den Stoß der Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen kommen also zum Teil aus dem Innern einer festen Oberflächenschicht.

Drittens vermögen schnelle Kanalstrahlen auch die von ihnen gestoßenen Gasmoleküle vor einer festen Metallfläche zu ionisieren. Mit den von dieser ausgehenden Elektronen mischen sich darum Elektronen und positive Ionen im Gasraum. Zwischen der Metallplatte oder dem Auffänger, auf welche oder in welchen die Kanalstrahlen fallen, und der geerdeten Kathode des Glimmstromes stellt sich darum im allgemeinen ein Strom her, sowie zwischen ihnen eine kleine Spannungsdifferenz, z. B. eine Voltadifferenz vorhanden ist. Dieser „Gasstrom" lagert sich über den Strom, der aus der Metallplatte oder dem Auffangekäfig infolge der positiven Ladung der absorbierten Kanalstrahlen oder infolge der Abtrennung negativer Elektronen abfließt.

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. 38, 921, 1912.

Dieser Strom aus Metallplatte bzw. Auffänger i_m bzw. i_a setzt sich also im allgemeinen aus mehreren Teilen zusammen: dem Strom der abgetrennten Elektronen i_e, dem Strom i_p bzw. i_n der positiven bzw. negativen absorbierten Kanalstrahlen, dem Strom i_i der von den Kanalstrahlen aus der Oberfläche abgetrennten positiven Ionen und dem Strom i_g im ionisierten Gas. Es gilt demnach $i_m = i_e - i_i + i_p - i_n \pm i_g$. Ist der Auffänger ein größerer Käfig mit einem kleinen Loch für den Eintritt der Kanalstrahlen, so ist für ihn $i_i = i_e = 0$. i_p und i_n haben für ihn infolge der Zurückhaltung der reflektierten Kanalstrahlen einen anderen Wert i_p' und i_n' als für die Metallplatte; das gleiche gilt infolge der Abweichung in Form, Größe und Material von dem Gasstrom i_g bzw. i_g'. Es gilt also $i_a = i_p' - i_n' \pm i_g'$.

Füchtbauer (10), Austin (3), Saxén (16) und Baerwald (5) haben durch Messung der Stromstärken i aus einer Metallplatte (i_m) und einem Auffängerkäfig (i_a) die Menge i_e der durch die Kanalstrahlen von der Metallplatte abgetrennten Elektronen (Sekundärstrahlen) zu ermitteln gesucht, indem sie $i_m - i_a = i_e + i_p - i_p'$ setzten statt $i_m - i_a = i_e - i_i + (i_p - i_p') + (i_n - i_n') + (i_g - i_g')$. Die Differenz $i_p - i_p'$ stellt die Menge der reflektierten positiven Strahlen, $i_n - i_n'$ die Menge der reflektierten negativen Strahlen dar. Daß sie dabei $i_n - i_n'$ vernachlässigten, fiel wohl nicht ins Gewicht; auch hätten sie $i_p - i_p'$ gleich Null setzen dürfen. Die Reflexion der Kanalstrahlen ist nämlich, wie Saxén (6) in Übereinstimmung mit optischen Beobachtungen von mir und Steubing[1]) feststellte, oberhalb von 3000 Volt deswegen sehr gering, weil, wie bereits bemerkt wurde, schnelle Kanalstrahlen in feste Oberfläche eindringen und in ihnen stecken bleiben. Bei großer Geschwindigkeit darf also $i_p - i_p' = i_n - i_n' = 0$ gesetzt werden.

Indes erscheint es bedenklich, daß die genannten Forscher den Gasstrom vernachlässigten oder vielmehr $i_g - i'_g = 0$ setzten. Dies mag der Grund sein, warum die Resultate von Füchtbauer und Saxén nicht übereinstimmen, obwohl sie mit derselben Methode erhalten wurden. So gibt Füchtbauer an, daß sich die Metalle hinsichtlich der von ihnen abgegebenen Menge der Sekundärstrahlen gemäß der Voltaschen Spannungsreihe ordnen. Saxén dagegen findet einen derartigen Zusammenhang nicht.

Unter diesen Umständen besitzen die betrachteten Messungen nur qualitativen Wert. Außer der Feststellung der Abtrennung negativer Elektronen durch Kanalstrahlen haben sie übereinstimmend vor allem

---

1) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 28, 995, 1909.

folgendes Verhältnis ergeben. Die Menge der von einer Metallplatte abgetrennten Elektronen nimmt vom Einfallswinkel Null mit wachsendem Winkel zu. Diese Erscheinung erklärt Füchtbauer mit Recht aus dem Eindringen der Kanalstrahlen in die Oberflächenschicht der Metallplatte. Bei schiefem Einfall verlaufen die Kanalstrahlen mehr in nächster Nähe der Oberfläche als bei senkrechtem Einfall; die von ihnen abgetrennten und mit Geschwindigkeit begabten Elektronen brauchen darum keine so dicke Metallschicht zu durchdringen bis zum Austritt in den Gasraum und werden somit weniger absorbiert als diejenigen Sekundärstrahlen, welche bei senkrechtem Einfall der Kanalstrahlen in größerer Tiefe unter der Metalloberfläche zur Emission gebracht werden.

§ 8. Geschwindigkeit und Menge der durch schnelle Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen. — Mehr quantitativen Wert als die gekennzeichneten Beobachtungen von Füchtbauer (11, 12), Austin, Saxén und Baerwald haben spätere Messungen von Baerwald (6, 7). Sie wurden in folgender Weise ausgeführt. Aus einer 0,6 mm weiten Kapillare trat ein von einem Glimmstrom erzeugtes Kanalstrahlenbündel in den hoch evakuierten Beobachtungsraum; hier fiel es unter einem Einfallswinkel von etwa 60° auf eine Metallplatte. Dieser gegenüber war hinter einem geerdeten Drahtnetz ein Auffängerkäfig aufgestellt. Zwischen Metallplatte und Drahtnetz war eine Spannungsdifferenz hergestellt, welche negative Ladungen nach der Metallplatte zu, positive Ladungen von ihr weg beschleunigte. War die Spannungsdifferenz Null, so konnten alle Sekundärstrahlen (Elektronen), welche durch die Kanalstrahlen von der Metallplatte abgetrennt wurden, diese verlassen und der größere Teil von ihnen flog durch das geerdete Drahtnetz in den Auffänger. Wurde die Spannungsdifferenz über Null erhöht, so wurden von ihr zunächst die langsamsten Sekundärstrahlen nach der Metallplatte zurückgetrieben, der Auffängerstrom wurde darum kleiner. Bei weiter steigender Spannungsdifferenz wurden auch die schnelleren Sekundärstrahlen zur Metallplatte zurückgeholt und der Auffängerstrom wurde noch kleiner. In dieser Weise erhielt Baerwald die Kurven der Fig. 2. In dieser sind für Wasserstoff-Kanalstrahlen, die auf eine Aluminiumplatte fielen, bei verschiedenen Werten des Kathodenfalls (ausgedrückt in Millimeter Funkenstrecke zwischen Messingkugeln von 1 cm Durchmesser) als Abszissen die Spannungsdifferenzen zwischen Platte und Drahtnetz, als Ordinaten die Auffängerströme gemessen in Zentimeter-Ausschlag des verwendeten Galvanometers angetragen.

Wie man aus diesen Kurven ersieht, stellt sich bei größeren Spannungsdifferenzen eine positive Ladung im Auffänger ein. **Baerwald** deutet sie als die Ladung der positiven Strahlen, welche aus

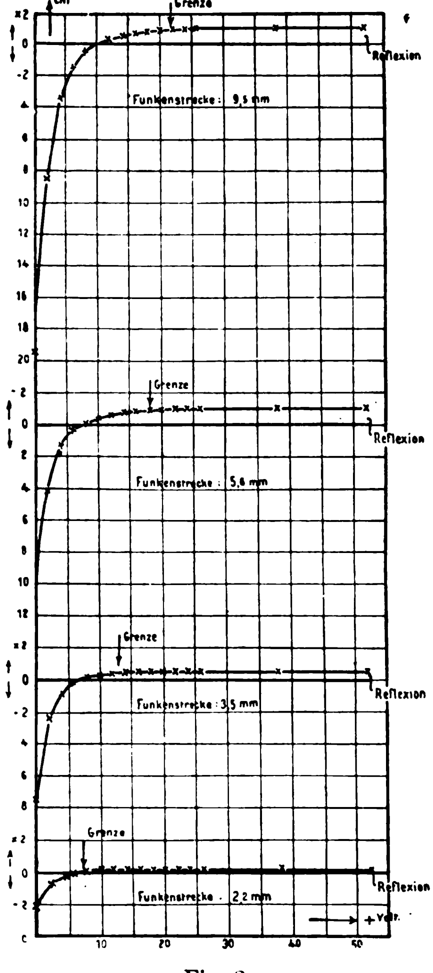


Fig. 2.

dem Kanalstrahlenbündel heraus an der Metallplatte reflektiert werden. Es erscheint zweifelhaft, ob diese Auffassung richtig ist. Ihr gemäß würde nämlich auch oberhalb einer Geschwindigkeit von 10000 Volt eine merkliche Reflexion der Kanalstrahlen statthaben und diese Re-

flexion würde nicht einmal merklich mit der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen sich ändern. Diese beiden Auslegungen stehen indes im Widerspruch zu den bereits erwähnten Beobachtungen von Saxén, mir und Steubing, nach welchen bei so großen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen keine merkliche Reflexion statthat. Die von Baerwald beobachtete positive Ladung im Auffänger dürfte darum anders zu deuten sein; sie gehörte wahrscheinlich langsamen positiven Ionen an, welche durch den Stoß der Kanalstrahlen von der Metallplatte oder von den Gasmolekülen abgetrennt und von der Spannungsdifferenz zwischen Metallplatte und Drahtnetz in den Auffänger getrieben wurden.

Wie die Kurven in Fig. 2 lehren, wird der größere Teil der Sekundärstrahlen schon durch eine Spannungsdifferenz von wenigen Volt nach der emittierenden Metallplatte zurückgetrieben. Die durch den Verlauf der Kurven dargestellte Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärstrahlen ist nicht charakteristisch für die Emission selbst, sondern ist wohl erheblich dadurch beeinflußt, daß die Sekundärstrahlen eine gewisse Schichtdicke des Metalls an der Oberfläche vor ihrem Austritt in den Gasraum durchlaufen mußten. Baerwald hat in der Fig. 2 die Stelle der Kurve, an welcher alle Sekundärstrahlen durch die verzögernde Spannungsdifferenz aufgehalten werden, durch einen Pfeil gekennzeichnet. Er nennt diese Spannungsdifferenz Grenzgeschwindigkeit der Sekundärstrahlen.

Nach Baerwald liegen also die Geschwindigkeiten der durch Kanalstrahlen von Metallflächen abgetrennten Elektronen zwischen Null und einer 5—22 Volt betragenden Grenzgeschwindigkeit. Nach Fig. 3 ist die Grenzgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der die Sekundärstrahlen erzeugenden Kanalstrahlen abhängig; sie wächst von 5000 bis etwa 24000 Volt (1—8 mm Funkenstrecke) linear mit dem die Kanalstrahlen erzeugenden Kathodenfall an und bleibt dann bis zu 36000 Volt auf ungefähr 22 Volt stehen.

Nur ein ganz kleiner Teil der Sekundärstrahlen (einige Prozent) hat eine 10 Volt übersteigende Geschwindigkeit. Ob diese schnellen Elektronen von den gestoßenen Metallatomen oder von den stoßenden neutralen Kanalstrahlen abgetrennt wurden und von diesen ihre Geschwindigkeiten mitbrachten, läßt sich nicht entscheiden.

Über die Geschwindigkeit der durch schnelle Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen hatte vor Baerwald bereits Füchtbauer (11, 12) Untersuchungen angestellt. Sie waren indes, wie Baerwald (7) später klarstellte, fehlerhaft, durch Diffusion von Ionen aus dem Gasraum und durch Absorption auf dem Wege der magnetischen Ablenkung gefälscht.

Der Vergleich der Mengen von Elektronen, welche durch dieselben Kanalstrahlen von verschiedenen Metallen abgetrennt werden, zeigt nach Baerwald keine großen Unterschiede, läßt vor allem nicht, wie Füchtbauer angegeben hatte, die verschiedenen Metalle nach der Voltaschen Spannungsreihe ordnen. Ein solcher Vergleich kann ja auch für schnelle Kanalstrahlen (20000 Volt) keine von der chemischen Natur der Metalle bestimmte Eigenschaft aufdecken. Denn außer der chemischen Natur der Metalle variiert bei der betrachteten Erscheinung von Metall zu Metall die Tiefe, bis zu welcher die schnellen Kanalstrahlen in sie eindringen, und damit auch

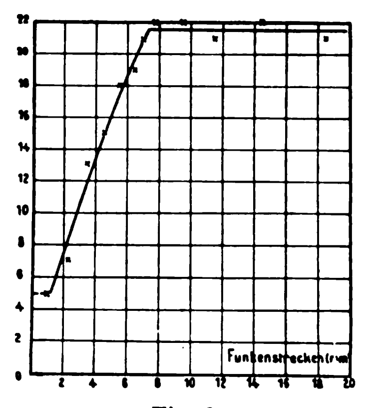


Fig. 3.

die Absorption der innerhalb der Oberflächenschicht erzeugten Sekundärstrahlen auf ihrem Wege durch diese in den Gasraum.

Unterschiede in der Stärke der Sekundärstrahlung, welche durch die chemische Natur der Metalle bedingt werden, sind erst bei kleinen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen zu erwarten. Von ihr hängt vermutlich die kathodische Stromdichte des Glimmstromes bei normalem Kathodenfall ab. So beträgt nach N. Hehl[1]) die normale Stromdichte in Stickstoff von 1 mm Druck an Platin 0,33, an Aluminium 0,47 Milliamp. cm^{-2}. Um freilich aus einem solchen Vergleich das Hereinspielen von Oberflächenhäuten auszuschalten, müßte man die Stromdichten an verschiedenen Metallen in reinem Helium von demselben Druck vergleichen.

Von Interesse ist schließlich noch die Abhängigkeit der Menge der durch Kanalstrahlen von Metallen abgetrennten

1) N. Hehl, Physik. Zeitschr. 3, 547, 1902.

Elektronen von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen. Saxén (16), findet in dieser Hinsicht, daß diese Menge von 2500 bis 15000 Volt Geschwindigkeit erst rasch, dann langsam anwächst, um sich bei weiter steigender Geschwindigkeit einem konstanten Wert zu nähern. Freilich sind Saxéns Messungen aus dem oben angegebenen Grunde nicht als quantitativ zu bewerten. Baerwald (6) hat über jene Abhängigkeit keine eingehenden Messungen mitgeteilt. Er macht lediglich die Angabe, daß die Kanalstrahlen beim Unterschreiten der Geschwindigkeit von 900 Volt die Fähigkeit verlieren, durch ihren Stoß von einer Metallfläche Elektronen abzutrennen. Aber diese Angabe ist sicherlich irrtümlich, sie ist vorgetäuscht durch die Unempfindlichkeit der Methode Baerwalds für kleine Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen. Es existiert in der Tat ein Schwellenwert der Energie der Kanalstrahlen für die Abtrennung von Elektronen, eine „Ionisierungsspannung“; es ist dies der normale Kathodenfall im Betrage von 60—400 Volt. Durch Untersuchung von langsamen Kanalstrahlen (50—400 Volt), welche von einer Wehnelt-Kathode kommen und hinter ihr auf eine Metallplatte auffallen, wird sich die vorstehende Folgerung bestätigen lassen.

Es wäre endlich noch die Frage zu beantworten, ob die Kanalstrahlen aus verschiedenen Gasen (Wasserstoff und Sauerstoff) von derselben Metallfläche bei gleicher Zahl und gleicher Energie der Strahlenteilchen verschiedene Mengen von Elektronen abtrennen. Saxén (16) und Baerwald (6) machen zwar Angaben in dieser Hinsicht; ich halte sie indes nicht einmal in qualitativer Hinsicht für durchsichtig und sehe darum von ihrer Mitteilung ab.

II. Abtrennung von Elektronen durch Kanalstrahlen von Gasmolekülen.

§ 9. Ionisierung von Gasen durch schnelle Kanalstrahlen. — Wie bereits mitgeteilt wurde, haben frühzeitig E. Wiedemann und G. C. Schmidt (33) gezeigt, daß ein Gas durch Kanalstrahlen ionisiert wird. Zwar haben R. Seeliger (17) und H. Baerwald (8) die Methode zum Nachweis dieser Ionisierung (Querstrom) verbessert, indem der erste die positive Ladung, der zweite die Energie der Kanalstrahlen maß. Eine durchsichtige quantitative Untersuchung dieser Wirkung der Kanalstrahlen steht indes noch aus. Baerwald hielt zwar den Druck des durchstrahlten Gases angenähert konstant, indes maß er außer der Geschwindigkeit (Kathodenfall) der Kanalstrahlen nicht gleichzeitig ihre Zahl; darum lassen sich die von ihm für ver-

schiedene Geschwindigkeiten (Funkenstrecken) angegebenen Ionisationen nicht auf die gleiche Zahl von Kanalstrahlen umrechnen.

Mehr quantitativen Wert haben Seeligers Beobachtungen. Die von ihm gemessene positive Ladung des Kanalstrahlenbündels, welches das Gas zwischen Plattenelektroden ionisierte, durfte wohl angenähert proportional der gesamten Menge der positiven, neutralen und negativen Strahlen gesetzt werden, wenn bei konstantem Druck[1]) im Ionisierungsraum die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen (Kathodenfall) im Gebiet von 10000—25000 Volt variiert wurde. Unter diesen Bedingungen erhielt nun Seeliger für das Verhältnis von gesättigtem Ionisierungsstrom zur sekundlichen Menge der gesamten Ladung des Kanalstrahlenbündels einen konstanten Wert. Die auf 3 cm Weglänge in dem verdünnten Gas (Wasserstoff) erzeugte Ionenzahl ergab sich also in dem Kathodenfallbereich (10000—25000 Volt) unabhängig von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen. Es ist anzunehmen, daß in der Richtung nach kleineren Geschwindigkeiten zu (vergl. § 8) im Gebiet von 400—2000 Volt die Ionisierungsstärke mit sinkender Geschwindigkeit abnimmt, andererseits mag sie oberhalb 25000 Volt auch mit wachsender Geschwindigkeit abnehmen.

§ 10. Ionisierung von Gasen durch langsame Kanalstrahlen. — Wie aus theoretischen Erwägungen zu erwarten ist und es im Falle der Abtrennung von Elektronen von Metallflächen und im Falle der Ionisierung durch Kathodenstrahlen bestätigt wurde, besteht ein bestimmter Mindestwert (Schwellenwert) der Energie (frei durchlaufener Spannungsdifferenz), welche ein Kanalstrahlenteilchen haben muß, wenn es durch seinen Stoß ein Gasmolekül ionisieren soll. Merkwürdigerweise ist diese Seite der betrachteten Erscheinung bis jetzt am wenigsten untersucht worden.

Daß eine bestimmte Ionisierungsspannung der Kanalstrahlen besteht, machen qualitative Beobachtungen von mir (24) wahrscheinlich. Es wurde in dem von Kanalstrahlen durchlaufenen Gasraum hinter der Kathode des Glimmstromes zwischen Querelektroden die infolge der Ionisierung ermöglichte Stromstärke gemessen, außerdem die Stärke des Glimmstromes selbst. Dieser kann die sekundlich hinter die Kathode tretende Kanalstrahlenmenge proportional gesetzt werden. In Fig. 4 ist als Abszisse der die Kanalstrahlen erzeugende Kathodenfall,

1) Die Meinung des Herrn Baerwald ([8] S. 792), daß der Druck gleichzeitig mit dem Kathodenfall variiert wurde, ist laut einer mündlichen Mitteilung des Herrn Seeliger irrtümlich.

als Ordinate die Stärke des Querstromes hinter der Kathode für 1 Mikroampère Stärke des Glimmstromes angetragen. Wie die Fig. 4 ersehen läßt, steigt oberhalb von 500 Volt Kathodenfall die Leitfähigkeit hinter der Kathode sehr rasch mit wachsendem Kathodenfall an. Diese Erscheinung ist dahin zu deuten, daß ein nahe bei 500 Volt liegender Schwellenwert der Kanalstrahlenenergie für beginnende Ionisierung liegt. Nicht alle in einem Kanalstrahlenbündel enthaltenen

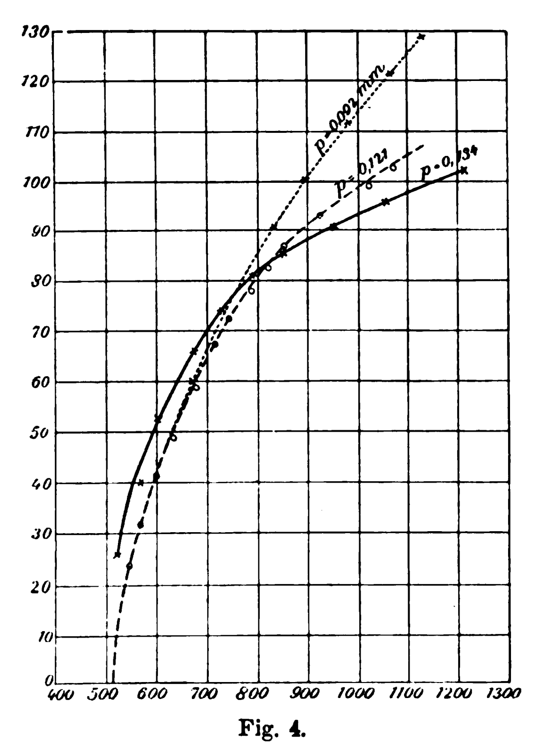


Fig. 4.

Kanalstrahlen haben bekanntlich die gleiche größte Geschwindigkeit, welche durch den erzeugenden Kathodenfall gegeben wird. Bei Überschreitung der Ionisierungsspannung durch den Kathodenfall — die Kurven der Fig. 4 zielen extrapolatorisch auf 450 bis 500 Volt — erreichen mehr und mehr Kanalstrahlen die für die Ionisierung notwendige kleinste Geschwindigkeit; darum bleibt das Verhältnis von Stromstärke (Leitfähigkeit) hinter der Kathode zur Stärke des Kanalstrahlenstromes nicht konstant, sondern steigt rasch mit wachsendem Kathodenfall an.

Es ist wünschenswert, daß der vorstehende Versuch unter verbesserten Bedingungen wiederholt werde. Ein von einer Wehnelt-Kathode kommendes dünnes Kanalstrahlenbündel ist zwischen zwei Plattenelektroden hindurch, zwischen denen ein Sättigungsstrom die von ihm im Gas hervorgebrachte Ionisierung mißt, in einen Käfig zur Bestimmung seiner positiven Ladung zu leiten. Für eine Reihe von Werten des Kathodenfalls von 50—800 Volt ist der Sättigungsstrom im Gas für die Einheit des Kanalstrahlenstromes zu messen. Solche Messungsreihen sind für eine Reihe von Gasdrucken vorzunehmen. Der kleinste Kathodenfall, für welchen ein Wendepunkt in der Kurve Sättigungsstrom-Kathodenfall auftritt, ist dann als die Ionisierungsspannung der untersuchten Kanalstrahlen für das untersuchte Gas anzusprechen.

Zu einer angenäherten Bestimmung der Ionisierungsspannung positiver Ionen für ein Gas suchte ich außerdem durch folgende Theorie und Untersuchung (20, 23) des positiven Spitzenstromes zu gelangen. An der Spitzenanode des positiven Spitzenstromes hat eine zweifache Ionisierung statt; die von der Anode weg in das Gasinnere laufenden positiven Ionen müssen vor ihr durch ihren Stoß das Gas ionisieren, und die von ihnen erzeugten Elektronen müssen das Gas unmittelbar an der Anodenoberfläche ebenfalls ionisieren, um als Ersatz für die abströmenden positiven Ionen neue zu schaffen. Es ist im Grunde derselbe Vorgang wie an der Kathode des Glimmstromes, nur daß hier von der Kathodenoberfläche, dort von den Molekülen im Gasinnern Elektronen durch den Stoß positiver Ionen abgetrennt werden müssen. Der kleinste Wert des Anodenfalls des positiven Spitzenstromes (Spannungsdifferenz zwischen Anode und einer benachbarten Stelle im Gas von sehr kleinem Spannungsgefälle) stellt demnach ähnlich dem normalen Kathodenfall des Glimmstromes die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für das untersuchte Gas dar. In Luft bestimmte ich den normalen Anodenfall des positiven Spitzenstromes zu 440 Volt.

Es ist wünschenswert, daß diese Messungen am positiven Spitzenstrom wiederholt und ausgedehnt werden. Die Herstellung des positiven Spitzenstromes dürfte dadurch erleichtert werden, daß als Anode der scharfe Knick eines weißglühenden dünnen Drahtes gerade in der Öffnung eines eng anliegenden Glasrohres verwendet wird.

§ 11. Selbstionisierung langsamer Kanalstrahlen. — Die Abtrennung eines Elektrons von einem neutralen Kanalstrahl infolge des Zusammenstoßes mit einem ruhenden Gasmolekül habe ich die

Selbstionisierung genannt. Die Selbstionisierung schneller Kanalstrahlen soll hier, wie eingangs bereits bemerkt wurde, nicht behandelt werden. Dagegen muß dies für die langsamen Kanalstrahlen geschehen, da deren Selbstionisierung irrtümlich mehrfach als Ionisierung der gestoßenen Gasmoleküle aufgefaßt wurde.

Bei den neutralen Kanalstrahlen hat man, wie ich darlegte [1]), zu unterscheiden zwischen neutralen Atomen, an denen sich die abtrennbaren Elektronen in oder nahe bei ihrer Gleichgewichtslage befinden, und neutralen Quantenpaaren. Darunter verstehe ich im ganzen elektrisch neutrale Systeme aus einem negativen Quantum (Elektron) und einem positiven Quantum (Atom-, Molekülion), welche in der Zusammenlagerung zu einem neutralen Atom oder Molekül begriffen sind. Je weiter diese Zusammenlagerung in dieser Richtung fortgeschritten ist, desto größer ist die Arbeit, welche bei der Dissoziation eines Quantenpaares zu leisten ist. Da in einem Kanalstrahlenbündel im allgemeinen Quantenpaare in allen möglichen Phasen der Zusammenlagerung vorkommen, so gibt es für die Selbstionisierung der Quantenpaare keinen bestimmten Wert der Ionisierungsspannung. Quantenpaare, welche eben im Anfang der Zusammenlagerung stehen, können sich selbst schon bei kleiner Geschwindigkeit durch ihren Stoß auf ruhende Gasmoleküle ionisieren.

Eine Erscheinung, welche von der Selbstionisierung langsamer Kanalstrahlen bestimmt wird, habe ich gelegentlich der bereits oben erwähnten Versuche über die Abtrennung von Elektronen durch langsame Kanalstrahlen (23) beobachtet. Bei Messung der Stromstärke zwischen einem weißglühenden Kohlefaden und einer benachbarten kalten Kupferkathode erhielt ich nämlich für aufsteigende Spannungsdifferenzen bei verschiedenen Drucken die in Fig. 5 dargestellten Stromspannungskurven. Der in ihnen auftretende Wendepunkt rückt mit sinkendem Druck von etwa 150 Volt bis zu 40 Volt. Da damals (1904) das Vorkommen von neutralen Quantenpaaren in Kanalstrahlen noch nicht bekannt war, suchte ich die Erklärung für das Auftreten dieses Wendepunktes irrtümlich in der Ionisierung durch den Stoß von Elektronen, welche durch das ultraviolette Licht des Kohlefadens von der Kupferkathode abgetrennt wurden. Wie ich unterdes aus späteren Messungen lichtelektrischer Ströme erkannt habe, waren aber die von mir damals beobachteten Stromstärken für lichtelektrische Ströme zu stark. Das Auftreten des Wendepunktes in den Kurven der Fig. 5 ist also

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 188, 1916; **51**, 220, 1916.

anders zu deuten, als ich es früher getan habe. Am wahrscheinlichsten ist folgende Erklärung:

Von einem weißglühenden Kohlefaden gehen neben positiven Ionen in noch größerer Zahl negative Elektronen[1]) aus. Liegt unmittelbar vor der weißglühenden Oberfläche ein Spannungsabfall, so werden die Elektronen in diesem elektrischen Feld nach der Oberfläche zurückbeschleunigt, die positiven Ionen dagegen von ihr fort. Die emittierten Elektronen können vor ihrer Umkehr zur Oberfläche um so weiter in den Gasraum vordringen, je größer ihre Geschwindigkeit ist. Auf einer gewissen Strecke von der weißglühenden Anode weg nach der

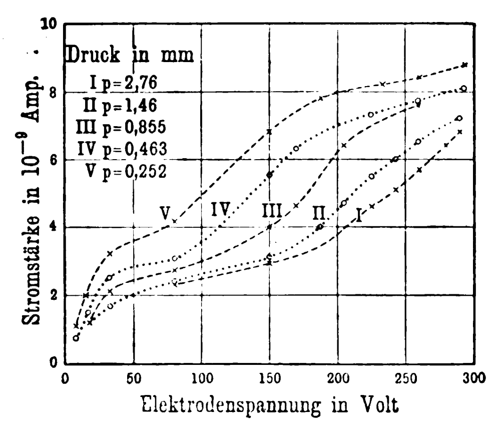


Fig. 5.

Kathode zu hat man also Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Elektronen und infolgedessen die Möglichkeit zur Bildung von neutralen Quantenpaaren. Ein Teil der positiven Ionen lagert sich, nachdem sie aus dem elektrischen Feld kinetische Energie gewonnen haben, mit den ihnen begegnenden Elektronen zu neutralen Quantenpaaren zusammen, und da diese die Geschwindigkeit der positiven Ionen beibehalten, so sind sie wie die positiven Ionen, welche der Anlagerung von Elektronen entgehen, als Kanalstrahlen zu betrachten. Es geht somit von einer glühenden Anode, vor der ein hinreichend starkes elektrisches Feld liegt, ein Bündel von neutralen und positiven Kanalstrahlen aus. Die kinetische Energie der beiden Strahlenarten ist bei unveränderlichem elektrischen Feld um so

1) Literatur: W. Schottky, Bericht über die thermische Elektronenemission. Jahrb. d. Rad. u. El. 12, 147, 1915.

größer, je größer die freie Weglänge der Ionen im Gas, also je kleiner dessen Druck ist.

Stoßen nun die in einem solchen Kanalstrahlenbündel enthaltenen neutralen Quantenpaare auf neutrale Gasmoleküle, so können sie sich, wenn ihre kinetische Energie hinreichend ist, selbst ionisieren; es entstehen dann im Gasraum positive und negative Ionen und infolgedessen wird die Stromstärke der zuvor allein nach der Kathode bewegten positiven Ionen anwachsen, wenn bei einem gewissen Gasdruck infolge Anwachsens der Spannungsdifferenz auf der freien Weglänge der positiven Ionen für einen merklichen Bruchteil der Quantenpaare deren Selbstionisierungsspannung zu liegen kommt. Je kleiner der Gasdruck, also je größer die freie Weglänge der positiven Ionen wird, nach desto kleineren Spannungsdifferenzen rückt dann der Eintritt der Selbstionisierung der betrachteten aus positiven Ionen entstandenen Quantenpaarstrahlen.

Mit den vorstehenden Folgerungen steht der Verlauf der Kurven in Fig. 5 durchaus im Einklang. Auch ist wohl aus der fortdauernden Selbstionisierung von Quantenpaarstrahlen die Erscheinung zu erklären, daß in den Kurven der Fig 1 im Gebiet von 100—300 Volt kein Konstantwerden der Stromstärke (Sättigung) sich einstellt.

Ohne Bezug auf frühere Untersuchungen über die Ionisierung von Gasen durch den Stoß positiver Ionen zu nehmen, haben E. v. Bahr und J. Franck (9) Versuche über denselben Gegenstand mitgeteilt. Sie haben als Quelle positiver Ionen einen glühenden Draht benützt, die von ihm ausgehenden positiven Ionen zwischen dem Draht und einem ihn umgebenden koaxialen zylindrischen Drahtnetz durch eine Spannungsdifferenz beschleunigt und durch dessen Maschen hindurch in einen Gasraum treten lassen. Die hier eintretende Ionisierung wiesen sie an dem Auftreten negativer Ladungen an einem das Drahtnetz in größerem Abstand umhüllenden Metallzylinder nach, der auf einer großen Spannungsdifferenz gegen das Drahtnetz gehalten war. Sie haben den in den Fig. 6 u. 7 mitgeteilten Zusammenhang zwischen dem zum äußeren Zylinder fließenden Strom negativer Ladungen und der Spannungsdifferenz zwischen Drahtnetz und Glühdraht erhalten, welche die von diesem kommenden positiven Ionen in das Gas hinein beschleunigte. Die Kurve in Fig. 6 wurde für eine niedrigere Temperatur des Glühdrahtes erhalten als diejenige in Fig. 7.

E. v. Bahr und J. Franck glauben nun, ihre Beobachtungen in folgenden zusammenfassenden Sätzen deuten zu können: „Eine definierte Ionisierungsspannung der positiven Ionen ließ sich nicht nachweisen.

Falls es für +-Ionen eine solche gibt, muß sie in Luft und in Wasserstoff unter 6 Volt liegen, also kleiner sein als für Elektronen."

Ich halte diese Deutung der betrachteten Beobachtungen für irrtümlich. Nach meinem Dafürhalten haben E. v. Bahr und J. Franck

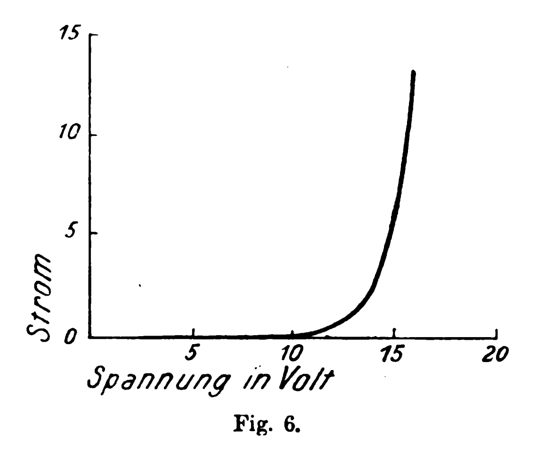


Fig. 6.

die Selbstionisierung der Quantenpaarstrahlen nicht erkannt, die zusammen mit den positiven Strahlen in dem Feld unmittelbar an dem Glühdraht erzeugt wurden. Die von ihnen am äußeren Zylinder beobachtete

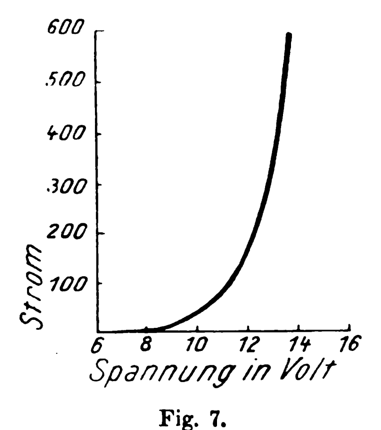


Fig. 7.

negative Ladung rührte wohl nicht her von einer Ionisierung der von den Strahlen gestoßenen ruhenden Gasmoleküle, sondern von der Selbstionisierung der stoßenden Quantenpaarstrahlen. So ist auch zu verstehen, warum bei höherer Temperatur des Glühdrahtes die Selbstioni-

sierung schon bei einer kleineren Spannung merklich wird. Es vermag nämlich in diesem Falle ein Teil der vom Draht emittierten Elektronen weiter von ihm fort bis zu ihrer Umkehr zu fliegen; es hat darum noch in größerem Abstand von dem Draht Bildung von Quantenpaaren aus beschleunigten positiven Ionen und ihnen begegnenden Elektronen statt als bei niedrigerer Temperatur. Dementsprechend genügt bereits eine kleinere Spannung, um die schnellsten Quantenpaarstrahlen mit ausreichender kinetischer Energie infolge der Neutralisierung der von ihr beschleunigten positiven Ionen zu begaben.

Ähnliche Beobachtungen mit einer ähnlichen Methode, wie sie E. v. Bahr und J. Franck benützten, hat W. J. Pawlow (14) mitgeteilt. Auch er hat die Selbstionisierung von Quantenpaarstrahlen in seinen Versuchen nicht erkannt.

Wie hier noch erwähnt sei, wird die Selbstionisierung von Quantenpaarstrahlen auch in dem Versuche sich bemerkbar machen, welchen ich am Ende von § 10 zwecks Untersuchung der Ionisierung von Gasmolekülen durch langsame Kanalstrahlen vorschlug. Sie wird sich über diese Ionisierung lagern und vielleicht die Auffindung des für sie charakteristischen Wendepunktes in der Stromspannungskurve erschweren.

§ 12. Spektrale Beobachtungen über Ionisierung und Dissoziierung durch Kanalstrahlen. — Wie ich zeigte[1]) ist der Träger der Serienlinien das optisch freie positive Atomion. Sollen also Atome eines chemischen Elements unter dem Stoß von Kanalstrahlen die für sie charakteristischen Serienlinien emittieren[2]), so müssen sie zuvor ionisiert, d. h. es müssen Elektronen von ihnen wenigstens soweit abgetrennt werden, daß optisch freie positive Atomionen entstehen. Umgekehrt läßt sich die Emission von Serienlinien ruhender Gasmoleküle, welche von Kanalstrahlen gestoßen werden, als ein Zeichen für die Ionisierung derselben verwerten. Die Linien, welche auf dem Wege eines Kanalstrahlenbündels von den gestoßenen, ruhenden Molekülen emittiert werden, habe ich ruhende Linien genannt.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Atome eines Gases, welches von Kanalstrahlen von über 500 Volt Geschwindigkeit durchlaufen wird, ihre ruhenden Serienlinien emittieren. Diese spektrale Erscheinung, aus welcher das Auftreten positiver Atomionen folgt, ist in Übereinstimmung

1) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **42**, 163, 1913.

mit dem elektrischen Nachweis der Ionisierung von Gasmolekülen durch Kanalstrahlen. In folgender Hinsicht lassen nun die spektralen Beobachtungen weitergehende Aussagen über die Ionisierung durch Kanalstrahlen machen als die rein elektrischen Methoden.

Wie aus den Beobachtungen über Doppler-Effekt[1]) bei Kanalstrahlen zu folgern ist, haben gewisse Linien eines Elements dessen einfach geladenes (einwertiges) positives Atomion, andere Linien das zweifach oder sogar dreifach geladene Atomion als Träger. So hat das sogenannte rote Spektrum des Argons das einwertige A^{+}-Ion[2]) als Träger, ein Teil der Linien des blauen Spektrums das A^{++}-Ion, ein anderer Teil das A^{+++}-Ion. Von einem Kanalstrahlenbündel, das in Argon verläuft, werden nun bei kleinen Geschwindigkeiten nur die A^{+}-Linien zur Emission gebracht. Bei großen Geschwindigkeiten erscheinen die ruhenden A^{+}-Linien schwach, dagegen die ruhenden A^{++}- und A^{+++}-Linien stark. Ähnliche Beobachtungen wurden an Linien des Stickstoffs[3]), Sauerstoffs[4]), Chlors und Quecksilbers gemacht (25) (Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917).

Wie aus derartigen Beobachtungen zu folgern ist, werden die Atome der chemischen Elemente durch Kanalstrahlen bei kleiner Geschwindigkeit nur einfach, bei großer Geschwindigkeit im allgemeinen mehrfach ionisiert. Ein Kanalstrahlenteilchen, das auf ein chemisches Atom stößt, vermag also bei hinreichender Geschwindigkeit wenigstens im Falle der schwereren Elemente von ihm gleichzeitig mehrere Elektronen abzutrennen. Bei Helium, das schon einfach schwerer als andere Elemente zu ionisieren ist, liegt der Schwellenwert der kinetischen Energie für den Eintritt der zweifachen Ionisierung über 5000 Volt.

Weiter haben die spektralen Beobachtungen an Kanalstrahlen ergeben, daß die Emission der ruhenden Serienlinien, also die Ionisierung gestoßener Gasmoleküle bei Kanalstrahlen von verschiedener Masse und Geschwindigkeit (H^{+}-, A^{+}-, Hg^{+}-Strahlen) ungefähr für die gleiche Energie der Strahlen gleich intensiv ist. Hieraus ist zu schließen, daß für die Ionisierung durch Kanalstrahlen in erster Linie

1) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917.

2) J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum u. R. Künzer, Ann. d. Phys. **42**, 241, 1913.

3) J. Stark u. R. Künzer, Ann. d. Phys. **45**, 29, 1914.

4) J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. **14**, 770, 1913.

nicht die Geschwindigkeit, sondern die kinetische Energie eines Strahlenteilchens maßgebend ist.

Mit der vorstehenden Beobachtung und Folgerung steht im Einklang, daß der Schwellenwert der kinetischen Energie von positiven Atomionen für die Abtrennung negativer Elektronen von Metallflächen nur wenig verschieden von Element zu Element ist. So beträgt der normale Kathodenfall an Platin in Wasserstoff 300, in Stickstoff 232, in Argon 163, in Quecksilberdampf 340 Volt.

Endlich lehren die spektralen Beobachtungen an Kanalstrahlen noch folgendes. Läßt man Kanalstrahlen in H_2 verlaufen, so beobachtet man gleichzeitig die Emission des Banden- oder Viellinienspektrums des Wasserstoffs, welches das $H^+{}_2$-Ion[1]) als Träger hat, und die Emission der ruhenden Serienlinien, deren Träger das H^+-Ion ist. Und zwar ist die Intensität der Serienlinien größer als diejenige der Bandenlinien im Vergleich zu dem Falle der Ionisierung durch Kathodenstrahlen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei anderen mehratomigen Gasen, z. B. bei N_2. Wie hieraus zu folgern ist, kann ein schnelles Kanalstrahlenteilchen von einem mehratomigen Molekül durch seinen Stoß ein Elektron abtrennen, ohne das Molekül chemisch in einzelne Atome zu dissoziieren; häufiger ist indes der Fall, daß das stoßende Kanalstrahlenteilchen das gestoßene mehratomige Molekül in einzelne Atome dissoziiert und gleichzeitig noch von einem oder mehreren der frei werdenden Atome Elektronen abtrennt.

Aus der chemischen Dissoziierung eines mehratomigen Moleküls durch den Stoß eines Kanalstrahlenteilchens ist zu folgern, daß das Kanalstrahlenteilchen mindestens auf eines der Atome des Moleküls einen gewissen Betrag von Bewegungsgröße überträgt. Denn würden die Atome des gestoßenen Moleküls nicht eine Geschwindigkeit in bezug aufeinander durch den Stoß erlangen, so würden sie sich nicht voneinander trennen. Es ist allerdings auch der Fall möglich, daß durch den Stoß diejenigen Valenzelektronen der Atome, welche sie zu einem Molekül verbinden, abgetrennt werden und sich dann die so entstandenen positiven Atomionen wechselseitig abstoßen.

Die vorstehende Folgerung steht in Übereinstimmung mit der spektralen Beobachtung[2]) von mir, daß schwere Kanalstrahlenteilchen

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 221, 1917.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **42**, 163. 1913.

auf leichte Atome Bewegungsgröße übertragen; sie steht ferner in Übereinstimmung mit der Erscheinung der Abtrennung positiver Atomionen durch Kanalstrahlen.

III. Abtrennung positiver Ionen durch Kanalstrahlen.

§ 13. Abtrennung positiver Ionen von festen elektrolytischen Salzen.— Fallen Kanalstrahlen auf Salze von Alkalien oder alkalischen Erden auf, so tritt unmittelbar vor der Auftreffläche die Emission der Serienlinien des Metalls auf. Da ich den Träger der Serienlinien in dem optisch freien positiven Atomion erblicke, so folgerte ich (27), daß durch den Stoß von Kanalstrahlen auf die genannten Salze positive Metallionen in leuchtendem Zustand abgetrennt werden können. Diese Folgerung ist von S. E. Ohlon (13) und W. Völker (30) durch Messung des Stromes bestätigt worden, welcher von dem bestrahlten Salze abfließt. Ohlon vermutete, daß das Einsetzen der Emission der leuchtenden positiven Atomionen von einem Rückgange des von dem Salz abfließenden positiven Kanalstrahlenstromes begleitet sein müsse. Er konnte zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist. Völker hat dann diese Erscheinung durch eingehende Messungen weiter verfolgt. Er stellte der Rückseite der geerdeten Kanalstrahlenkathode einmal eine Aluminiumplatte, sodann eine ebene Schicht von Lithiumchlorid oder Calciumsulfat gegenüber und maß sowohl den Kanalstrahlen- wie den Auffängerstrom, der von der Auftreffstelle (Aluminium, Salz) zur Erde abfloß. In den Fig. 8 u. 9 ist eine Reihe der von ihm erhaltenen Werte dargestellt, als Abszisse ist der die Kanalstrahlen erzeugende Kathodenfall angetragen, als Ordinate das Verhältnis von Auffänger- und Kanalstrahlenstrom; die übereinander liegenden Kurven wurden für verschiedene Drucke (je höher die Kurve, desto niedriger der Druck) erhalten. Der Unterschied zwischen dem Falle des Aluminium- und demjenigen des Salzauffängers fällt in die Augen. Der Abfall der Kurven für Lithium ungefähr bei 500 — 600 Volt Kathodenfall ist aus dem Einsetzen der Abgabe positiver Metallionen von dem bestrahlten Lithiumchlorid zu erklären; ungefähr bei 600 Volt Kathodenfall beginnt [1]) auch die Emission der Serienlinien an der Salzoberfläche unter der Wirkung auftreffender Kanalstrahlen.

Schon V. Kohlschütter [2]) hatte beim Auffallen von Kanalstrahlen auf Salze gelegentlich beobachtet, daß von diesen ein negativer Strom

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. 38, 678, 1912.
2) V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektroch. 17, 397, 1911.



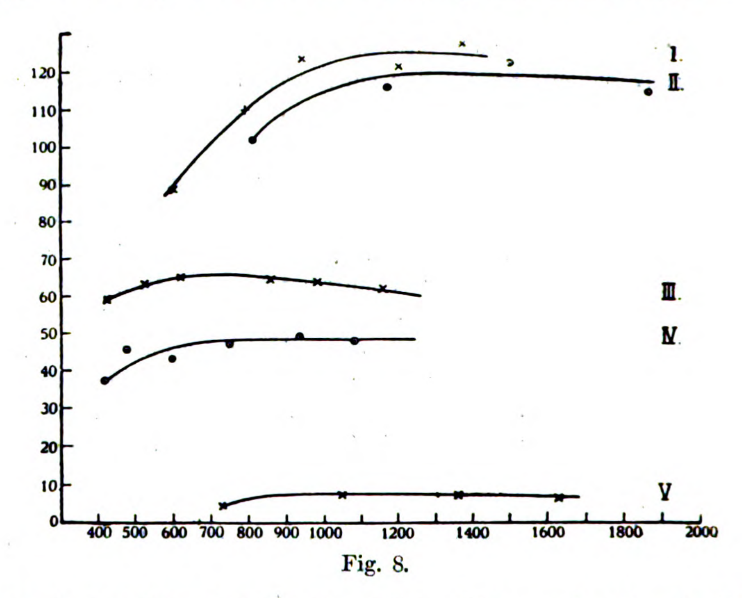


Fig. 8.

statt eines positiven bei Metallen abfloß. Ohlon und noch mehr Völker haben dann die Bedingungen angegeben, unter welchen sie die

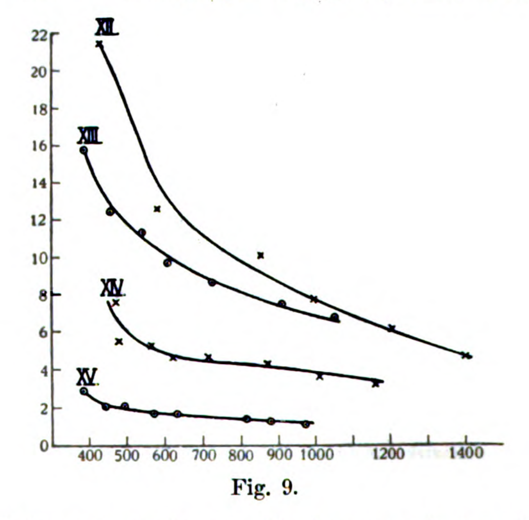


Fig. 9.

gleiche Erscheinung beobachteten. Sie ist so zu deuten, daß durch die gesamten positiven und vor allem neutralen Strahlen eines Kanalstrahlenbündels mehr positive Ionen von einem Salz abgetrennt werden, als positive Strahlen in ihm zur Absorption kommen.

Die Abtrennung positiver Atomionen von festen elektrolytischen Salzen durch Kanalstrahlen mag begleitet sein von einer Abtrennung negativer Elektronen, wie es für Metallflächen festgestellt ist; es mag neben ihr auch die Abtrennung negativer Atom- oder Molekülionen einhergehen. Ist dies der Fall, dann ist aber die Zahl der abgetrennten positiven Ladungen größer als diejenige der negativen Ladungen.

Wie noch erwähnt sei, ist die Geschwindigkeit der positiven Atomionen, welche von Kanalstrahlen aus festen Salzen abgetrennt werden, erheblich kleiner als diejenige der Kanalstrahlen selber. Es ließ sich nämlich an ihnen bei mäßiger Dispersion kein Doppler-Effekt nachweisen[1]).

§ 14. Werden positive Ionen auch von Metallflächen durch Kanalstrahlen abgetrennt? — Nachdem die Abtrennung positiver Atomionen aus festen Salzen durch Kanalstrahlen festgestellt ist, erhebt sich von selbst die Frage, ob Kanalstrahlen nicht auch von Metallflächen positive Ionen neben negativen Elektronen wegstoßen können. Eine Bejahung dieser Frage wird durch die Erscheinung der Zerstäubung von Metallen durch Kanalstrahlen[2]) unterstützt. Wenn diese von Metallflächen neutrale Atome bei der Zerstäubung losschlagen können, so ist ohne weiteres zu erwarten, daß sie außer ihnen auch positive Atomionen abtrennen.

Wenn bis jetzt die Abtrennung positiver Atomionen durch Kanalstrahlen von Metallflächen noch nicht von selbst gelegentlich aufgefunden wurde, so mag dies seinen Grund darin haben, daß sie durch die gleichzeitige viel stärkere Abtrennung negativer Elektronen verdeckt wird. Mit ihrem Vorhandensein muß indes in Zukunft gerechnet werden. Es ist möglich, daß in den oben (§ 8) besprochenen Beobachtungen Baerwalds die positiven Ladungen, welche Baerwald als reflektierte positive Strahlen ansprach, zum Teil abgetrennte positive Atomionen aus der Metalloberfläche waren.

§ 15. Dissoziation elektrolytischer Gasmoleküle. — Die Abtrennung positiver Atomionen von elektrolytischen Molekülen durch Kanalstrahlen erfolgt auch, wenn die Moleküle als Gasmoleküle den Kanalstrahlen in den Weg treten. Dies ist aus folgenden Erscheinungen (26) zu schließen.

Durchlaufen Kanalstrahlen eine HCl- oder $AlCl_3$-Atmosphäre, so

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, 680, 1912.

2) Literatur: V. Kohlschütter, Die Zerstäubung durch Kanalstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 355, 1912.

bringen sie intensiv wohl die Serienlinien von *H* und *Al*, nicht aber oder nur sehr schwach diejenigen von *Cl* zur Emission; sie machen also aus dem elektrolytischen Molekül überwiegend positive Atomionen frei. Diese sind ja entweder die Träger der Serienlinien [1]) oder es muß wenigstens ihre Bildung der Emission von Serienlinien vorangehen.

1) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917.

(Eingegangen 15. Februar 1919.)

Besprechungen.

F. Henrich, Theorien der organischen Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. XIV, 500 S. m. 22 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1918. Preis 19.20 M.; geb. 22 M.

Wie sehr Henrichs Buch in chemischen Kreisen geschätzt wird, geht daraus hervor, daß es bereits in dritter Auflage erschienen ist. Die Chemiker haben bis jetzt wohl den Hauptteil seiner Leser ausgemacht. Für sie ist es nicht notwendig, daß sie darauf aufmerksam gemacht werden; es mag sie an dieser Besprechung lediglich interessieren, wie ein Physiker über das Buch urteilt. Aber für die Physiker scheint es mir notwendig zu sein, daß sie auf Henrichs Buch hingewiesen werden. Dies scheint mir um so mehr begründet zu sein, als die Struktur des chemischen Atoms ein von der physikalischen Theorie viel bearbeitetes Problem geworden ist und eine einseitige Hypothesenbildung in den Vordergrund getreten ist. Wohl manche derartige theoretische Arbeit wäre anders ausgefallen, wenn ihr Verfasser das Tatsachenmaterial gekannt hätte, welches überwiegend in der organischen Chemie gesammelt worden ist und für eine Theorie der wechselseitigen Bindung chemischer Atome von Bedeutung ist.

Es ist das große Verdienst Henrichs, daß er mit gutem Blick für die theoretische Seite experimenteller Arbeiten einerseits das wichtigste Tatsachenmaterial der organischen Chemie, das für die Beantwortung von Valenzfragen in Betracht kommt, zweckmäßig gesichtet und geordnet zusammengestellt hat, andererseits über die wichtigeren theoretischen Ansichten berichtet, welche darüber bis jetzt hauptsächlich von chemischer Seite geäußert worden sind. Er trifft hierbei aus der umfangreichen Literatur mit dem gesunden Sinn des Chemikers für die Wirklichkeit eine glückliche Auswahl. Die kühle Objektivität, welche das ganze Buch Henrichs beherrscht, hat ihn auch in der Kritik der vorgetragenen Ansichten zurückhaltend sein und die Meinungen der verschiedenen Forscher ohne Bevorzugung darstellen lassen.

Von dem reichen Inhalt des Buches mögen folgende Kapitel-Überschriften eine Vorstellung geben: van't Hoffs Hypothese über die Gestalt des Kohlenstoffatoms; Thieles Hypothese von den Partialvalenzen; Alfred Werners Theorie; Untersuchungen über die sogenannte negative Natur von Atomgruppen; Neuere Ansichten über die gegenseitige Einwirkung von Molekülen aufeinander; Benzolfragen; Physikalisch-chemische Einflüsse: Beziehungen zwischen Physik und organischer Chemie; Farbe und chemische Konstitution; Fluoreszenz und chemische Konstitution.

Jeder Physiker, der Henrichs Buch liest und studiert, wird reiche Anregung aus ihm gewinnen und es als einen wertvollen Bestandteil seiner Bibliothek schätzen. Stark.

P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. 266 S. Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchhandlung. 1918. Preis 16 M.

Dieses kürzlich erschienene Buch Lenards stellt ein klassisches Werk von großem Werte dar. Jeder wissenschaftlich arbeitende Physiker wird es zum Nachschlagen und zum Studium benutzen; dem Anfänger wird es ein Vorbild für physikalisches Denken und eine Quelle der Anregung sein; unentbehrlich ist es für Untersuchungen über Kathodenstrahlen, Atomstruktur, Röntgenstrahlen und Lichtemission. Das Buch ist nicht schnell erledigt; sein Eingehen auf feine Einzelheiten und sein Reichtum an Gedanken machen es notwendig, es öfter in die Hand zu nehmen und manche Darlegungen gründlich durchzudenken. Aber man wird dies mit steigendem Genuß und Gewinn tun.

Schon der Titel läßt vermuten, daß die quantitative Seite der Untersuchungen über Kathodenstrahlen, die Fehlerquellen der dabei angewandten Methoden und die Genauigkeit der mit ihnen gewonnenen Zahlen, in den Vordergrund der Besprechung gerückt sind. Die Mehrzahl der in Betracht kommenden Arbeiten wird demgemäß einer Kritik in dieser Hinsicht unterworfen, es wird aus ihnen das Brauchbare und Zuverlässige herausgeholt und in Form wertvoller Tabellen und Kurven wiedergegeben. Über die Auswahl und Bearbeitung des Stoffes äußert sich Lenard selbst mit folgenden Worten: „Ich gebe aber hier nicht etwa nur eine mir vorteilhaft erscheinende Auswahl unter den vorhandenen Angaben, sondern das Resultat einer systematischen Bearbeitung der gesamten vorliegenden Literatur welche ich in den letzten drei Jahren vorgenommen habe, da ich es bedauerlich fand, daß das soeben als Weizen Bezeichnete in nicht wenigen Fällen zum Schaden der Sache dauernd so gut wie unbenutzt liegen gelassen oder durch Vermischung mit Minderwertigem verdorben worden ist, offenbar indem man in der Hast des Vorwärtsdringens auf dem nach der einmal geschehenen Erschließung bisher auch ohne Gründlichkeit und viel Sachkenntnis leicht ergiebig gewesenen Gebiete es versäumte, Originalliteratur zu studieren und lieber nach schnell entstandenen Handbüchern griff, die bequemste, aber meist einseitige oder auch ganz kritiklose Auskunft gaben. Der solcherart eingerissenen verwirrenden Oberflächlichkeit

gegenüber konnte nur eine durchgreifende, nach einheitlichen Prinzipien vorgehende Kritik der Gesamtkenntnis Aussicht auf Abhilfe bieten."

Der Titel des Buches läßt zunächst vermuten, daß in ihm auch die Untersuchungen über die spezifische Ladung der Kathodenstrahlen behandelt sind. Dies ist indes nicht der Fall; Lenard hat sich auf diejenigen Gegenstände beschränkt, „welche die Grundlage der quantitativen Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Materie und Elektronen bilden." Wenn er sich auch in erster Linie die quantitative Seite dieser Gegenstände zur Aufgabe macht, so bringt es gerade ihre kritische Durchdringung mit sich, daß er in Definitionen, Zergliederungen und theoretischen Folgerungen auf Grundbegriffe eingeht und das elementare, grundsätzliche und gesetzmäßige in den behandelten Erscheinungen zu erfassen sucht. Wer Lenards Art kennt, in der einzelnen Erscheinung bei aller Hingabe an ihre quantitative Seite das Grundsätzliche und theoretisch Bedeutsame zu suchen, wird dies auch gar nicht anders erwartet haben.

Manchen Leser des Buches wird gerade seine theoretische Seite noch mehr interessieren als seine quantitative, zumal gerade für theoretische Folgerungen durch Lenards Kritik und Darstellung erst ein zuverlässiges Fundament geschaffen wird. So hat mein Interesse an dem Buche zunächst das am meisten gefesselt, was Lenard über die Absorption von Kathodenstrahlen in chemischen Atomen sagt. Wie er wohl zwingend folgert, besteht diese Absorption darin, daß das einzelne Kathodenstrahlelektron bei seinem Eindringen in ein einzelnes Atom unter plötzlichem Abfall seiner Geschwindigkeit bis zu molekularer Größenordnung herunter im Atominnern stecken oder bei kleiner Geschwindigkeit an der Atomoberfläche haften bleibt. Diese Erscheinung der Absorption eines Kathodenstrahls durch ein Atom scheint mir eine grundlegende Bedeutung zu besitzen und wird wohl noch der Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen und der Ausgangspunkt neuer Entdeckungen oder Erkenntnisse werden. Lenard selbst verknüpft wohl mit Recht die Emission der kontinuierlichen und der linienhaften Röntgenstrahlung mit dem Vorgang der Absorption von Kathodenstrahlen.

Interessant sind auch die kurzen Darlegungen Lenards über die Verknüpfung und Durchquerung von Atomen durch Kathodenstrahlen mit der dabei bewirkten Lichtemission („Durchquerungsleuchten"). Nach meinem Dafürhalten dürfte freilich diese Auffassung von der Anregung der Lichtemission durch Kathodenstrahlen etwas zu einseitig sein. Es läßt sich die von mir vertretene Ansicht zum mindesten plausibel machen (dieses Jahrb. **14**, 139, 1917), daß in vielen Fällen die Anregung der Lichtemission durch Kathodenstrahlen an die von diesen bewirkte Ionisierung als Folge sich knüpft. Auch scheint mir für das blauviolette kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs (Träger das Quantenpaar H_2+-Ion-Elektron), das sich von Blau in das Ultraviolett bis über λ 230 $\mu\mu$ erstreckt, der Nachweis[1]) geführt, daß es durch den Stoß von Kathodenstrahlen angeregt wird.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 259, 1917; R. Holm u. Th. Krüger, Phys. Ztschr. **20**, 1, 1919.

deren Geschwindigkeit kleiner als die Spannung für Ionisierung des H_2-Moleküls durch Elektronenstoß ist. Lenard selbst läßt die Möglichkeit dieser Lichterregung ohne Durchquerung zu und meint in Übereinstimmung mit mir: „Solche Rückkehr eines Elektrons ohne vorheriges vollständiges Entweichen aus dem Atomverbande scheint in verschiedenen Fällen (auch in Flammen) lichtemissionserregend zu wirken.“ Er schlägt für diese Art der Lichtemission (nach mir „Anlagerungsleuchten“) die Bezeichnung Erregung durch „Elektronenzupfung“ vor. Ein weiterer Fall, in welchem Kathodenstrahlen ohne Atomdurchquerung Lichtemission anregen, dürfte dann vorliegen, wenn es sich um die Anregung der Lichtemission von Seite der an der Atomoberfläche liegenden Valenzelektronen handelt, z. B. um die Lichtemission im sichtbaren oder ultravioletten Bandenspektrum des Jods oder Benzols.

Ein Fall, in welchem Lenard mit seiner Kritik wohl zu weit geht, sind seine Ausführungen gegen die Bezeichnung „Stoßionisierung“. Er wendet sich zunächst gegen die irrige Annahme, „daß die Leitfähigkeitserregung (durch Kathodenstrahlen) eine Nebenwirkung der Absorption der Kathodenstrahlen sei.“ Er fährt dann fort: „Man findet diese Annahme auch heute noch vor, und sie hängt wohl auch mit der nicht glücklichen Vorstellung von der Trägerbildung durch „Stoß“wirkung zusammen, wodurch derselbe „Zusammenstoß“ des Strahlelektrons mit einem Gasmolekül, welcher ersteres zum Stillstand (zur Absorption) bringe, letzteres spalte („ionisiere“)“. In einer Fußnote zu diesen Ausführungen erklärt Lenard die Bezeichnung „Stoßionisation“ für verfehlt. Da ich in Deutschland die Theorie der Stoßionisierung für die selbständigen Strömungen zuerst ausarbeitete und die meisten darauf bezüglichen Bezeichnungen zuerst gebrauchte, sei mir folgende Verteidigung gestattet. Es fiel mir von Anfang nicht ein, die Erscheinung der Stoßionisierung mit dem von Lenard gekennzeichneten Vorgang der Absorption eines einzelnen Kathodenstrahlelektrons in Zusammenhang zu bringen, schon aus dem Grunde nicht, weil mir damals dieser Vorgang noch unbekannt war. Auch damals schon rechnete ich mit der Möglichkeit, daß die Abtrennung eines Elektrons von einem Atom durch Stoß an die Durchquerung des Atoms durch einen schnellen Kathodenstrahl geknüpft sei. Und ich stimme Lenard durchaus bei, wenn er die Ionisierung durch schnelle Kathodenstrahlen als eine Durchquerungswirkung auffaßt. Gleichwohl halte ich heute noch die Bezeichnung Stoßionisierung für zweckmäßig gewählt und nicht für irreführend. Sie soll lediglich besagen, daß infolge des Zusammentreffens eines Strahlteilchens mit einem auf seinem Wege liegenden Gasmolekül an diesem die Trennung entgegengesetzter Ladungen in frei bewegliche Ionen eintritt. In diesem allgemeinen Sinn wurde und wird die von Lenard beanstandete Bezeichnung auf die Stoßionisierung durch Kathoden- und Kanalstrahlen angewandt. Weiteres über den Vorgang der Ionisierung, ob er wie in den meisten Fällen in der Abtrennung eines Elektrons bei einer Durchquerung oder bei einem oberflächlichen Eindringen der zusammenstoßenden Teilchen besteht oder nicht, soll mit der Bezeichnung Stoßionisierung nicht gesagt sein. Ich habe übrigens Bedenken, die Stoßionisierung durch Kathoden-

strahlen ausnahmslos als eine „Durchquerungswirkung" aufzufassen; ob diese z. B. bei der kleinsten Strahlgeschwindigkeit vorliegt, bei welcher die Ionisierung eben beginnt, bedarf wohl noch näherer Untersuchung.

Wenn Lenard wie in dem vorstehenden Falle seine Ansicht und Kritik über Dinge und Meinungen mit etwas subjektiver Bestimmtheit vorträgt, so ist dies durchaus nicht zu tadeln. Im Gegenteil halte ich das Hervortreten der starken wissenschaftlichen Persönlichkeit Lenards in unserer Zeit der Armut an Charakter und Ursprünglichkeit für eine der wertvollsten Eigenschaften seines Buches. Es ist erfreulich, daß er offen und rücksichtslos Kritik an Ungehörigkeiten und Fehlern übt. So verurteilt er scharf mit Recht, daß die ersten Untersuchungen anderer Beobachter, welche seine Messungen wiederholen oder ergänzen wollten, oberflächlich und fehlerhaft waren und gegenüber seinen eigenen Messungen einen Rückschritt bedeuteten. Und mit herben Worten wendet er sich gegen den Unfug, auch wissenschaftlich minderwertige ausländische, insonderheit englische Bücher ins Deutsche zu übersetzen. Es ist sehr zu wünschen, daß seine Mahnungen in dieser Hinsicht beherzigt werden.

Für die Physiker braucht nicht gesagt zu werden, daß Lenard am meisten zur Abfassung des vorliegenden Buches berufen war. Wie ihnen ja bekannt ist, hat Lenard nicht nur die Bahn für die Erforschung der Kathodenstrahlen insbesondere ihres Verhältnisses zur Materie gebrochen, sondern er hat auch die meisten und wertvollsten Messungen über sie angestellt und veranlaßt. Der Inhalt des Buches stellt einen großen Teil seiner Lebensarbeit dar; je mehr man es kennen lernt, desto mehr muß man Lenards Werk bewundern. Es ist zu hoffen, daß es klärend in der Literatur wirken und die Forschung neu anregen wird. Stark.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

J. M. Brenade and **K. J. Compton,** Elasticity of impact of electrons with gas molecules. Phys. Rev. **11,** 184—202, 1918.

K. T. Compton and **J. M. Brenade,** The theory of ionization of collision. IV. Cases of elastic and partially elastic impact. Phys. Rev. **11,** 234 bis 240, 1918.

J. B. Derieux, Photoelectric effects of mercury droplets. Phys. Rev. **11,** 276—284, 1918.

H. Greinacher, Aus der Ionenlehre der Gase. Einige Demonstrationsversuche. Phys. Zeitschr. **19,** 188—195, 1918.

T. C. Hebb, The ionization potential of mercury vapor and the production of the complete spectrum of this element. Phys. Rev. **11,** 170—179, 1918.

J. B. Johnson, Total ionization by slow electrons. Phys. Rev. **10,** 609 bis 623, 1917.

Kia-Lok Yen, Mobility of ions in air, hydrogen and nitrogen. Phys. Rev. **11,** 248, 1918.

J. Kunz, A correction in the theory of ionization by collision. Phys Rev. **11,** 170—179, 1918.

M. v. Laue, Glühelektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 205—256, 1918.

M. v. Laue, Die Entropiekonstante der Glühelektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 257—270, 1918.

W. Matthies, Über die unipolare, eindimensionale elektrische Strömung in dichten Gasen. Verh. Naturf. Ges. Basel **28,** 462—499, 1917.

A. Pinkus, Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Helv. Chim. Acta **1,** 141—145, 1918.

J. T. Tate and **P. D. Foote,** Resonance and ionization potentials for electrons in metallic vapours. Phil. Mag. **36,** 64—75, 1918.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

F. Beavilard de Lenaizan, Sur la résistance de l'étincelle électrique. C. R. **166**, 678—680, 1918.

G. Holst and **A. N. Koopmans,** On the sparking-potential of argon-nitrogen. Proc. Amsterdam **20**, 1025—1035, 1918.

A. Jachan, Quantitative Untersuchungen des Kathodenfalls der Glimmentladung beim Einfallen fremder Kathodenstrahlen. 40 S. Berlin 1916.

F. Reiche, Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Luft. 25 S. Greifswald 1917.

O. Schaller, Glimmlichtlampe von geringem Gesamtwattverbrauch für Signal- und Kontrollzwecke. Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 131—132, 1918.

F. Schröter, Eine Neonbogenlampe für Gleichstrom. Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 132—137, 1918.

A. M. Tyndall and **N. S. Searle,** On the pressure effect in corona discharge. Phil. Mag. **35**, 261—269, 1918.

R. Wright, „Spark-lengths" in hydrocarbon gases and vapours. Journ. Chem. Soc. **113**, 79—80, 1918.

3. Elektrische Strahlen.

A. J. Dempster, A new method of positive ray analysis. Phys. Rev. **11**, 316—326, 1918.

E. Meyer u. **H. Schüler,** Über die Entstehung der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **56**, 507—528, 1918.

J. Stark, Das Nordlichtspektrum, ein Spektrum positiver Strahlen. Ann. d. Phys. **54**, 598—614, 1917.

J. Stark, Die Geschwindigkeit der Nordlichtstrahlen. Die Naturwiss. **6**, 397—400, 1918.

M. Wolfke, Weitere Versuche über eine durchdringende Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **19**, 205—208, 1918.

M. Wolfke, On a new secondary radiation of positive rays. Phil. Mag. **35**, 59—62, 1918.

4. Die Ionen in Metallen.

C. Benedicks, Über natürliches und synthetisches Meteoreisen und seine Elektrizitätsleitung. Int. Ztschr. f. Metallogr. **9**, 105—114, 1918.

C. Benedicks, Sur les fers météoriques naturels et synthétiques et leur conductibilité électrique. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12**, Nr. 17, 11 S., 1917.

C. Benedicks, Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt. Ann. d. Phys. **55**, 1—80, 1918.

C. C. Bidwell, Electrical and thermal properties of iron oxide. Phys. Rev. **10**, 756—766, 1918.

G. Borelius, Prüfung der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität

durch Messungen an Peltierwärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die letzteren nach einer neuen Methode. Ann. d. Phys. **56**, 388—400, 1918.

C. R. Darling and **A. W. Grace,** On the thermoelectric properties of fused metals. Electrician **81**, 69, 1918.

E. Grüneisen, Über die Elektrizitätsleitung der Metalle bei tiefer Temperatur. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 36—52, 1918.

E. Grüneisen, Die Beziehungen des elektrischen Leitvermögens zum periodischen System der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53—62, 1918.

E. Grüneisen, Widerstandsänderung einatomiger Metalle mit der Temperatur. Phys. Ztschr. **19**, 382—386, 1918.

E. Gumlich, Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften, des spezifischen Widerstandes und der Dichte der Eisenlegierungen von der chemischen Zusammensetzung und der thermischen Behandlung. I. Mit mikrographischen Untersuchungen von P. Goerens. Wiss. Abh. d. Phys.-Tech. Reichsanstalt **4**, 267—420, 1918.

O. Hartleb, Quantitative Untersuchungen über den Thomsoneffekt an glühenden Drähten. 72 S. Diss. Gießen 1917.

Th. B. Hine, The electric conductivities of dilute sodium, potassium and lithium amalgams. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 882—895, 1917.

K. Lichtenecker, Über den Widerstand gewisser zusammengesetzter körperlicher Leiter. Phys. Ztschr. **19**, 374—382, 1918.

F. H. Loring, Magnetic susceptibility and electric resistivity. Chem. News **117**, 229—231, 1918.

T. Peczalski, Effect of hydrogen on the electrical resistivity of carbon. Phys. Rev. **11**, 363—371, 1918.

T. W. Richards and **H. W. Richter,** On the absence of thermal hysteresis in the copper-constantan thermoelement between 30° and 100° C. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 231—235, 1917.

C. L. Swisher, The specific resistance and thermo-electric power of metallic calcium. Phys. Rev. **10**, 601—608, 1917.

P. Terpstra, Over het Peltier-effect in the thermoketens kopper-kwik en kwik-nikkel. 48 S. Groningen 1917.

Th. Wereide, Die Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. **55**, 589 bis 607, 1918.

5. Ionisation in Elektrolyten.

R. Ambronn, Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit des Bergkristalls. Nova Acta (Hallesche Akademie) **101**, 177—268, 1915.

R. Ambronn, Über die elektrische Leitfähigkeit von Natron-Kalk-Silikat-Gläsern. Phys. Ztschr. **19**, 401—405, 1918.

J. Ch. Ghosh, The abnormality of strong electrolytes. Part I. Electrical conductivity of aqueous salt solutions. Journ. chem. soc. **113**, 449 bis 458, 1918.

A. Hantzsch, Über ionogen gebundenen und ionisierten Wasserstoff; ein Beitrag zum Chemismus der elektrolytischen Dissoziation. Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 201—213, 1918.

S. R. Milner, The effect of interionic force in electrolytes. Phil. Mag. **35,** 214—220, 1918

S. R. Milner, The effect of interionic force in electrolytes. Part II. Ionic mobility and osmotic pressure. Phil. Mag. **35,** 352—364, 1918.

W. D. Treadwell, Zur Berechnung der Lage des Minimums der Leitfähigkeit bei der Neutralisation. Helv. Chim. Acta **1,** 97—110, 1918.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

A. H. W. Aten, On the passivity of chromium. (First communication.) Proc. Amsterdam **20,** 812—823, 1918.

G. Grube, In Gemeinschaft mit Herrn B. Dulk, Über das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffs und seine anodische Entwicklung unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 237 bis 248, 1918.

K. F. Herzfeld, Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale. Ann. d. Phys. **56,** 133—160, 1918.

K. A. Hofmann, Die Aktivierung von Kohlenoxyd an metallischem Kupfer und die Generatorgaskette, sowie die elektromororische Betätigung von Alkaliformiat. Chem. Ber. **51,** 1526—1537, 1918.

G. Tamman, Über die galvanischen Spannungen der Legierungen. Gött. Nachr. 1917, 345—372.

J. C. Thomlinson, Electro-chemical potential and the periodic law. Chem. News **117,** 176, 1918.

A. W. Warrington, A permanganate electric cell. Chem. News **117,** 97 bis 98, 1918

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

R. Bär, Bemerkung zu der Arbeit von Irene Parankiewicz: Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln, bestimmt aus deren Fallgeschwindigkeit und Farbe. Phys. Ztschr. **19,** 373, 1918.

M. Born, Über die Maxwellsche Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante und über eine Methode zur Bestimmung der Ionenladung in Kristallen. Berl. Ber. 1918, 604—613.

M. Born, Die elektromagnetische Masse der Kristalle. Berl. Ber. 1918, 712—718.

M. Born, Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **55,** 177—240, 1918.

A. H. Compton, The size and shape of the electron. Phys. Rev. **11,** 330, 1918.

A. S. Eddington, Electric theories of matter and their astronomical consequences with special reference to the principle of relativity. Phil. Mag. **35,** 481—487, 1918.

P. S. Epstein, Anwendungen der Quantenlehre in der Theorie der Serienspektren. Die Naturwiss. **6,** 230—253, 1918.

A. Korn, Das mathematische Problem des gleichförmig bewegten Elektrons. Sitzber. Berl. Math. Ges. 1918, 3—8.

J. Kroo, Der erste und zweite Elektronenring der Atome. I. Teil. Phys. Ztschr. **19**, 307—311, 1918.

A. Landé, Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **56**, 225—260, 1918.

I. Parankiewicz, Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer Atomistik der Elektrizität (erörtert an Ölkügelchen). Wien. Ber. **126**, 1249—1297, 1917.

F. Pauer, Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle. Ann. d. Phys. **56**, 261—320, 1918.

G. B. Pegram, Unipolar induction and electron theory. Phys. Rev. **10**, 591—600, 1917.

F. Reiche, Die Quantentheorie und ihre Entwicklung. Die Naturwiss. **6**, 213—230, 1918.

F. Reiche, Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung. Nachträgliche Bemerkungen. Die Naturwiss. **6**, 419, 1918.

F. Reiche u. **A. Smekal,** Zur Theorie der Röntgenspektren. Die Naturwiss. **6**, 304, 1918.

M. N. Saha, On the dynamics of the electron. Phil. Mag. **36**, 76—87, 1918.

Th. Wereide, Die Elektronentheorie der Metalle. Ann.d. Phys. **55**, 589 bis 607, 1918.

W. H. Westphal, Über das Atommodell von Niels Bohr. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 81—85, 1918.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

K. Beck, Das magnetische Verhalten von Eisenkristallen bei gewöhnlicher Temperatur. Naturforsch. Ges. Zürich **63**, 126—186, 1918.

C. Brauneck, Über die magnetischen Eigenschaften von Stoffen mit künstlicher Anisotropie. 56 S. Diss. Gießen 1918.

G. Cabrera, E. Moles et **M. Marquina,** La magnétochimie des sels de manganèse. Journ. chim. phys. **16**, 11—27, 1918.

G. Eger, Neuere Forschungen über die Eigenschaften der Metalle. Int. Ztschr. f. Metallogr. **9**, 115—152, 1918.

J. W. Gordon, Gravitation and magnetic attraction. Chem. News **117**, 107—108, 1918.

K. Großmann, Einige physikalische Eigenschaften des kolloiden Eisens. 64 S. Erlangen 1916.

E. Gumlich, Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften, des spezifischen Widerstandes und der Dichte der Eisenlegierungen von der chemischen Zusammensetzung und der thermischen Behandlung. I. Mit mikrographischen Untersuchungen von P. Goerens. Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4**, 267—420, 1918.

R. Hadfield et **C. Chéneveau** et **C. Géneau,** Sur les propriétés magnétiques du manganèse et de quelques aciers spéciaux au manganèse, C. R. **166**, 390—392, 1918.

K. Honda and **J. Okubo,** On a molecular theory of ferromagnetic substances. Phys. Rev. **10,** 705—742, 1917.

R. Jaeger, Die Dielektrizitätskonstante fester Körper bei verschiedenen Wellenlängen. 74 S. Diss. Berlin 1917.

W. John, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft. 54 S. Diss. Leipzig 1916; Ann. d. Phys. **55**, 299—336, 1916.

F. H. Loring, Magnetic susceptibility and electric resistivity. Chem. News **101,** 229—231, 1918.

G. B. Pegram, Unipolar induction and electron theory. Phys. Rev. **10**, 591—600, 1917.

E. Velander, Normalzustand und Polarisation im Ferromagnetikum. Arch. f. Elektrot. **9**, 409—437, 1918.

P. Weiss et **A. Piccard,** Le phénomène magnétocalorique. Arch. sc. phys. et nat. **45**, 326—335, 1918.

P. Weiss et **A. Piccard,** Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. C. R. **166**, 352—354, 1918.

W. R. Wright, The magnetification of iron in the absence of hysteresis. Phys. Rev. **11**, 161—169, 1918.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

Y. Björnstahl, Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **56,** 161—207, 1918.

G. W. Clough, The relationship between the optical rotatory powers and the relative configurations of optical active compounds. The influence of certain inorganic haloids on the optical rotatory powers of α-hydroxy-acids, α-amino-acids and their derivatives. Journ. chem. soc. **113**, 526 bis 554, 1918.

P. D. Foote u. **C. O. Fairchild,** Helligkeit und Temperatur des schwarzen Körpers. Elektrot. Ztschr. **39**, 149—150, 1918.

R. C. Gibbs, H. E. Howe and **E. P. T. Tyndall,** Note on the absorption of tetrachlorophenol-phthaleïn. Phys. Rev. **10**, 779—781, 1917.

F. Henning, Notiz zur Berechnung der Strahlungskonstanten c_2 und σ. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 88—93, 1918.

G. Holst and **J. Scharp de Visser,** The brightness of the black body and the mechanical equivalent of light. Proc. Amsterdam **20**, 1036—1042, 1918.

H. E. Howe and **K. S. Gibson,** The ultra-violet and visible absorption spectra of phenolphthalein, phenolsulphonphthalein and some halogen derivatives. Phys. Rev. **10**, 767—778, 1917.

H. Jeffreys, On Wood's criticism of Wien's distribution law. Phil. Mag. **35**, 410—412, 1918.

F. Kehrmann u. **M. Sandoz,** Über die Absorptionsspektra der einfachsten Triphenylmethan-Farbstoffe. (Über Chinonimid-Farbstoffe. X.) Chem. Ber. **51**, 915—922, 1918.

F. Kehrmann u. **M. Sandoz,** Über Absorptionsspektren einiger Aminoderivate des Naphthophenazoxoniums. (Über Chinonimid-Farbstoffe. XI.) Chem. Ber. **51,** 923—928, 1918.

A. Landé, Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **56,** 225—260, 1918.

Th. Liebisch, Über Kristalle mit optischem Drehungsvermögen. Berl. Ber. 1918, 821—838.

J. Lifschitz, Zur Optik disperser Systeme. I. Kolloid-Ztschr. **22,** 53—57, 1918.

J. Lifschitz, Contribution à l'analyse des spectres des quinones. Arch. sc. phys. et nat. **45,** 393—394, 1918.

J. B. Nathanson, The optical properties of rubidium. Phys. Rev. **11,** 227 bis 233, 333—334, 1918.

H. Rupe, Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. IX. L. Silberstrom, Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit „relativ anomaler" Rotationsdispersion. Lieb. Ann. **414,** 99—111, 1917. — S. Wild, Optisch-aktive Ketone und Diketone. Lieb. Ann. **414,** 111—125, 1917.

K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate. (Experimentell bearbeitet mit Abdul Hafir.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 193—217, 1918.

F. C. Wood, A criticism of Wien's distribution law. Phil. Mag. **35,** 100 bis 203, 1918.

C. Schaefer u. **M. Schubert,** Ultrarote Eigenfrequenzen der Nitrate. Ann. d. Phys. **55,** 577- 588, 1918.

R. C. Tolman, A general theory of energy partition with applications to quantum theory. Phys. Rev. **11,** 261—275, 1918.

W. Tupizina, Untersuchungen über die optische Aktivität von Kobaltverbindungen. 51 S. Zürich 1915.

G. Wiegner, Über das Brechungsvermögen und die spezifische Refraktion von Dispersoiden. Kolloid-Ztschr. **20,** 7—19, 1917.

W. Wien, Die Entwicklung von Max Plancks Strahlungstheorie. Die Naturwiss. **6,** 203—206, 1918.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** On the unpolarized fluorescence and absorption of four double chlorides of uranyl. Phys. Rev. **11,** 285—310 1918.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** Note on a phosphorescent calcite. Phys. Rev. **11,** 327, 1918.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

M. Belke, Das Bogenspektrum des Wolframs nach i. A. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 132—142, 1917; 145—168, 1918.

A. L. Bernoulli, Grundzüge einer elektrodynamischen Theorie der Serienspektren. Verh. Naturf. Ges. Basel **28,** 533—543, 1917.

S. Deichsel, Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Sapetersäure. Optische Studien über Vanadiumverbindungen. 55 S. Leipzig 1917.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Europiums und eines bisher unbekannten, zwischen dem Europium und Samarium liegenden Elementes, des Eurosamariums. Wien. Ber. **126,** 473—531, 1917.

P. S. Epstein, Anwendungen der Quantenlehre in der Theorie der Serienspektren. Die Naturwiss. **6,** 230—253, 1918.

A. Fowler and **C. C. L. Gregory,** The ultra-violet band of ammonia and its occurrence in the solar spectrum. Proc. Roy. Soc. London **94,** 470—481, 1918.

A. de Gramont, Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du colombium et du zirconium. C. R. **166,** 365—368, 1918.

A. de Gramont, Sur la recherche spectrale du bore. C. R. **166,** 477—480, 1918.

O. Hardtke, Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs. Ann. d. Phys. **56,** 363—382, 1918.

O. Hardtke, Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Säule. Ann. d. Phys. **56,** 383—387, 1918.

L. Hamburger, Über Lichtemission von Gasen und Gasgemischen bei elektrischen Entladungen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **18,** 1—44, 1918.

L. Hamburger, On the light emission of gases and mixtures of gases by electric discharges. Proc. Amsterdam **20,** 1025—1035, 1918.

T. C. Hebb, The ionization potential of mercury vapor and the production of the complete spectrum of this element. Phys. Rev. **11,** 170—179, 1918.

G. Hettner, Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Ann. d. Phys. **55,** 476—496, 1918.

G. Hettner, Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes. Ann. d. Phys. **55,** 545—560, 1918.

T. Heurlinger, Über die Störungen in den Linienserien der Bandenspektren. Phys. Ztschr. **19,** 316—318, 1918.

J. Holtsmark, Über den Intensitätsverlauf in Serienspektren bei der Erregung mit Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **55,** 245—298, 1918.

H. Josewski, Das Bogenspektrum des Tantals nach i. A. 24 S. Diss. Bonn 1917.

St. Loria u. **J. Patkowski,** Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes in Gasen. III. Ammoniak. Krak. Anz. 1918, 494—508.

K. W. Meißner, Untersuchungen und Wellenlängenbestimmungen im roten und infraroten Spektralbezirk. 38 S. Tübingen 1916.

P. W. Merril, Wave-lengths of helium lines. Astrophys. Journ. **46,** 357, 1917; Nature **100,** 474, 1918.

M. Puhlmann, Messungen im Molybdänspektrum nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 97—131, 1917.

J. Stark, Das Nordlichtspektrum, ein Spektrum positiver Strahlen. Ann. d. Phys. **54,** 598—614, 1917.

J. T. Tate and **P. T. Foote,** Resonance and ionization potentials for electrons in metallic vapours. Phil. Mag. **36,** 64—75, 1918.

R. W. Wood, Resonance spectra of iodine. Phil. Mag. **35,** 236—252, 1918.

R. W. Wood and **M. Kimura,** The series law of resonance spectra. Phil. Mag. **35,** 252—261, 1918.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Bergholm, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Ann. d. Phys **54,** 511—518, 1917.

C. Bergholm, Langevins teori för elektrick dubbelbrytning tillämpad på binära vätskeblandningar. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 3, 12 S. 1917.

G. Liebert, Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums. Ann. d. Phys. **56,** 589—609, 1918.

G. Liebert, Eine neue Heliumserie unter der Wirkung des elektrischen Feldes. Ann. d. Phys. **56,** 610—616, 1918.

B. Martin, Der magnetoptische Kerreffekt bei ferromagnetischen Verbindungen. Ann. d. Phys. **55,** 561—596, 1918.

F. Pauer, Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle. Ann. d. Phys. **56,** 261—320, 1918.

J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VIII. Neue im elektrischen Feld erscheinende Hauptserien des Heliums. Ann. d. Phys. **56,** 577—588, 1918.

J. Stark, O. Hardtke u. **G. Liebert,** Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie. Ann. d. Phys. **56,** 569—576, 1918.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

F. C. Blake and **W. Duane,** The value of „h" as determined by means of X-rays. Phys. Rev. **10,** 624—637, 1917.

F. C. Blake and **W. Duane,** The critical absorption of some of the chemical elements for high frequency X-rays. Phys. Rev. **10,** 697—704, 1917.

E. Dershem, A mono-wave-length X-ray concentrator. Phys. Rev. **11,** 244, 1918.

E. Dershem, Wave-lengths of the tungsten X-ray spectrum. Phys. Rev. **11,** 244, 1918.

A. Einstein, Lassen sich Brechungsexponenten für Röntgenstrahlen experimentell ermitteln? Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 86—87, 1918.

P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik. Teil III. Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **54,** 519—556, **55,** 597, 1917.

H. Faxén, Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung. Ann. d. Phys. **54,** 615—620, 1917.

R. Glocker, Über die Berechnung der sekundären Röntgenstrahlung einer Platte. Phys. Ztschr. **19,** 249—257, 1918.

R. Glocker, Über Absorption und Streuung der Röntgenstrahlen. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **25,** 421—436, 470—486, 1918.

A. W. Hull, A new method of X-ray analysis. Phys. Rev. **10,** 661—696, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126,** 441—472, 683—704, 887—913, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die harte Sekundärstrahlung der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126,** 705—720, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die Wellenlänge der harten γ-Strahlung von Radium. Phys. Ztschr. **19,** 345—349, 1918.

M. Lang, Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen. 86 S. Frankfurt 1917.

M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle. Ann. d. Phys. **56,** 497—506, 1918.

J. E. Lilienfeld, Untersuchungen über das kontinuierliche Röntgenspektrum. (Die Unabhängigkeit vom Antikathodenmetall.) Phys. Ztschr. **19,** 263—269, 1918.

J. E. Lilienfeld u. H. Seemann, Photographische Aufnahmen des *Pt*- und *Ir-K*-Spektrums. Phys. Ztschr. **19,** 269—271, 1918.

H. A. Lorentz, Röntgen-stralen en structur van kristallen. Arch. Mus. Teylor **3,** 180—255, 1917.

F. Mayer, Über die Auslösung der Wellenstrahlung durch Kathodenstrahlen in Gasen. 34 S. Heidelberg 1917.

A. Muller, Recherches sur la limite du spectre continu des rayons *X* et la loi des quanta. Arch. sc. phys. et nat. **46,** 63—73, 1918.

E. A. Owen, The absorption of the radiation emitted by a palladium anticathode in rhodium, palladium and silver. Proc. Roy. Soc. London **94,** 339—352, 1918.

F. Reiche u. A. Smekal, Zur Theorie der Röntgenspektren. Die Naturwiss. **6,** 304, 1918.

O. Richardson, The photoelectric action of *X*-rays. Proc. Roy. Soc. London **94,** 269—280, 1918.

A. Sommerfeld, Über Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 101, 1918.

A. Sommerfeld, Atombau und Röntgenspektren. I. Teil. Phys. Ztschr. **19,** 297—307, 1918.

H. S. Uhler and **C. D. Cooksey,** The *K*-series of the *X*-ray spectrum of gallium. Phys. Rev. **10,** 645—662, 1917.

C. T. Ulrey, An experimental investigation of the energy in the continuous *X*-ray spectra of certain elements. Phys. Rev. **11,** 401—410, 1918.

W. Voigt, Die Resultate der geometrischen Strukturtheorien und die Ergebnisse der Analyse durch Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **19,** 237—247, 331—343, 1918.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. St. Allen, Molecular frequency and molecular number. Phil. Mag. **35,** 338—349, 1918.

H. St. Allen, Molecular frequency and molecular number. Part. III. Inorganic compounds. Lindemann's formula. Phil. Mag. **35,** 445—460, 1918.

M. Born, A. Landé, Die Abstände der Atome im Molekül und im Kristall. Die Naturwiss. **6,** 496, 1918.

G. Ciamician e M. Padoa, Considérations sur la nature de l'affinité chimique et de la valence des atomes. Journ. chim. phys. **16,** 97—106, 1918.

G. W. Clough, The relationship between the optical rotatory powers and the relative configurations of optically active compounds. The influence of certain inorganic haloids on the optical rotatory powers of α-hydroxy-acids, α-amino-acids and their derivatives. Journ. chem. soc. **113,** 526—554, 1918.

R. G. Durrant, A note on the numerical relation of atomic weights to atomic numbers. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 621—626, 1917.

K. Fajans, Über das Thoriumblei. Sitzber. Heidelb. Akad. 1918, 3. Abh., 28 S.

K. Fajans, Zur Kenntnis und Auffassung isotoper Bleiarten. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 163—169, 1918.

K. Fehrle, Über den Zusammenhang zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente, dem spezifischen Gewicht und der Wärmetönung. Phys. Ztschr. **19,** 281—286, 1918.

R. Groß, Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 270—292, 1918.

E. Grüneisen, Die Beziehungen des elektrischen Leitvermögens zum periodischen System der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 53—62, 1918.

A. Hantzsch, Über ionogen gebundenen und ionisierten Wasserstoff; ein Beitrag zum Chemismus der elektrischen Dissoziation. Ztschr. f. Elekrochem. **24,** 201—213, 1918.

W. D. Harkins, The evolution of the elements and the stability of complex atoms. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 856—879, 1917.

F. Kehrmann et **M. Sandoz,** Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption. Helv. Chim. Acta **1,** 270—277, 1918.

E. Kohlweiler, Periode, Atommasse und elektrische Ladung der Radioelemente. Ztschr. f. phys. Chem. **92,** 685—916, 1918.

E. Kohlweiler, Der Atombau auf Grund des Atomzerfalls und seine Beziehung zur chemischen Bindung, zur chemischen Wertigkeit und zum elektrochemischen Charakter der Elemente. Ztschr. f. phys. Chem. **93,** 1—42, 1918.

St. Meyer, Periodische Systeme der Elemente. Phys. Ztschr. **19,** 178—179, 1918.

W. A. Noyes, A kinetic hypothesis to explain the function of electrons in the chemical combination of atoms. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 879—882, 1917.

F. Paneth, Elementtabelle und Atomtabelle. Ztschr. f. phys. Chem. **92,** 677—684, 1918.

F. Paneth, Über den Begriff des chemischen Elements. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von R. Wegscheider.) Ztschr. f. phys. Chem. **93,** 86—88, 1918.

H. St. Redgrove, Further remarks on the energy theory of matter. Chem. News **117,** 145—146, 1918.

H. Remy, Zur Begriffsbestimmung des chemischen Elementes. Die Naturwiss. **6,** 525—530, 1918.

Th. W. Richards and **N. F. Hall,** Attempt to separate the isotopic forms of lead by fractional crystallization. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 531—541, 1917.

K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate. (Experimentell bearbeitet mit Abdul Hafir.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 193—217, 1918.

K. Scheringa, Die Hypothese von Prout und das periodische System. II. Chem. Weekblad **15,** 221, 1918.

C. Schmidt, Periodisches System und Genesis der Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **103,** 79—118, 1918.

F. Soddy, The complexity of the chemical elements. Chem. News **117,** 147—149, 158—160, 169—172, 1917.

A. Sommerfeld, Atombau und Röntgenspektren. I. Teil. Phys. Ztschr. **19,** 307—311, 1918.

Th. Steel, The co-existence of matter and energy. Chem. News **117,** 226, 1918.

J. C. Thomlinson, Electro-chemical potential and the periodic law. Chem. News **117,** 176, 1918.

L. Vegard, The *X*-ray spectra and the constitution of the atom. Phil. Mag. **35,** 293—326, 1918.

E. B. Vliet, The energy theory of matter. Chem. News **117,** 118—119, 1918.

R. Vogel, Über die Beziehungen der seltenen Erden zum periodischen System. Ztschr. f. anorgan. Chem. **102,** 177—200 1918.

R. Wegscheider, Über den Begriff der chemischen Elemente. Ztschr. f. phys. Chem. **92,** 741—749, 1918.

F. Wenzel, Die Valenzen des Stickstoffs. Monatsh. f. Chem. **38,** 267—293, 1917.

H. Zanstra, Der Atombegriff. Chem. Weekblad **15,** 209—220, 1918.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

L. Hamburger, Beiträge zur Kenntnis von elektrochemischen Gasreaktionen, an denen Stickstoff teilnimmt, und damit zusammenhängende spektrale Erscheinungen. Chem. Weekblad **15,** 931—942, 1917.

A. Kailan, Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **126,** 741—756, 1917.

R. J. Strutt, Recent studies on active nitrogen. Journ. Chem. Soc. **113,** 200—209, 1918.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

H. Arnold, Über ein bei der Elektrolyse von Cerchlorid entstehendes Ceroxychlorid. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 137—138, 1918.

F. Fichter u. **J. Müller,** Das Verhalten von Phosphoraten an der Anode. Helv. Chim. Acta **1,** 297—305, 1918.

F. Richter u. **E. Krummenacher,** Das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von Hermann Kolbe. Helv. Chim. Acta **1,** 146—166, 1918.

C. Schall, Über anodische Esterbildung (neben Nitrobenzol und *o*-Nitrophenol) bei den Mononitrobenzoesäuren. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 154—157, 1918.

L. Wöhler, Über die Schmelzelektrolyse von Natrium- und Kaliumamid. (Gemeinsam mit Fr. Stang-Lund.) Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 261—270, 1918.

K. Wolf, Das elektrochemische Verhalten des Molybdäns und einiger Molybdänverbindungen. 38 S. Diss. Aachen 1917.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Bamberger, Photochemische Bildungsweise des *o*-Nitroso-Benzaldehyds (XXI. Mitteilung über Anthranil.) Chem. Ber. **51,** 606—612, 1918.

E. Baur, Photolyse und Elektrolyse. Helv. Chim. Acta **1,** 186—201, 1918.

E. Baur, Über die Photolyse der Uranylsalze. Schweiz. Chem.-Ztg. **2,** 40—41, 1918.

D. Berthelot, Rôle de la lumière ultra-violette dans les réactions chimiques. Journ. de phys. **7,** 10—36, 1917.

J. M. Eder, Lichtempfindliche Bestandteile der Braunkohle. Wien. Ber. **127,** 3—6, 1918.

J. M. Eder, Der Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16,** 219—224, 1917.

E. Hatt, Über die Photolyse des Uranylformiats. 54 S. Zürich 1917.

P. S. Helmick, The variation in the blackening of a photographic plate with time of exposure, total energy remaining constant. Phys. Rev. **11,** 372—375, 1918.

A. v. Hübl, Die Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Platten. Photogr. Korresp. **55,** 40—47, 1918.

A. W. K. de Jong, Action of solar light on cumarin. Proc. Amsterdam **20,** 875—876, 1918.

A. Kailan, Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **126,** 741—756, 1917.

R. E. Liesegang, Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste. Ztschr. f. wiss. Photogr. **117,** 142—144, 1917.

R. Lorenz, Kolloidchemie und Photographie. Kolloid-Ztschr. **22,** 103, 1918.

Lüppo-Cramer, Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge. Photogr. Korresp. **55,** 48—50, 79—84, 1918.

F. Schanz, Die photochemischen Vorgänge in der Photographie. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 261—263, 1918.

K. Schaum, Über den Mechanismus des Assimilationsvorganges. Chem. Ber. **51,** 1372—1375, 1918.

E. Schloemann, Fortschritte in der wissenschaftlichen Photographie. (Schluß.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 241—260, 1918.

T. Swensson, On changes of potential in an oxidizing agent by ultraviolet light. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **6,** Nr. 12, 32 S., 1917.

A. Ursprung, Über das Vorhandensein einer photochemischen Extinktion beim Assimilationsprozeß. Ber. d. D. Bot. Ges. **36,** 122—135, 1918.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VII. Photolyse des Jodwasserstoffs. Berl. Ber. 1918, 300—317.

F. Weigert, Über Lichtwirkungen in Kristallen. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 222—227, 1918.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

R. W. Lawson, Das Alter der Thoriummineralien. Wien. Ber. **126,** 721—739, 1918.

H. Zwaardemaker, A contribution regarding the shifting of radioactive aquilibria under the influence of fluorescein. Proc. Amsterdam **20,** 768—772, 1918.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

R. Cable and **H. Schlundt,** Extraction of radium from American pitchblende ores by chlorination. Chem. News **117,** 244—246, 1918.

K. Fajans, Über das Thoriumblei. Ber. Heidelb. Akad. 1918, 2. Abh., 28 S.

K. Fajans, Zur Kenntnis und Auffassung isotoper Bleiarten. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 163—169, 1918.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Die Muttersubstanz des Actiniums, ein neues radioaktives Element von langer Lebensdauer. Phys. Ztschr. **19,** 208—218, 1918.

H. Lachs, Über den kolloiden Zustand der radioaktiven Stoffe. Kolloid-Ztschr. **21,** 165—176, 1917.

L. Meitner, Über das Protaktinium. Die Naturwiss. **6,** 324—326, 1918.

L. Meitner, Die Lebensdauer von Radiothor, Mesothor und Thorium. Phys. Ztschr. **19,** 257—263, 1918.

L. Meitner, Die Muttersubstanz des Actiniums, ein neues radioaktives Element von langer Lebensdauer. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 169—173, 918.

R. Schmid, Bestimmung der Halbierungszeit von Thorium- und Actiniumemanation. Wien. Ber. **126,** 1065—1079, 1917.

F. Soddy and **J. A. Cranston,** The parent of actinium. Proc. Roy. Soc. London **94,** 384—404, 1918.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

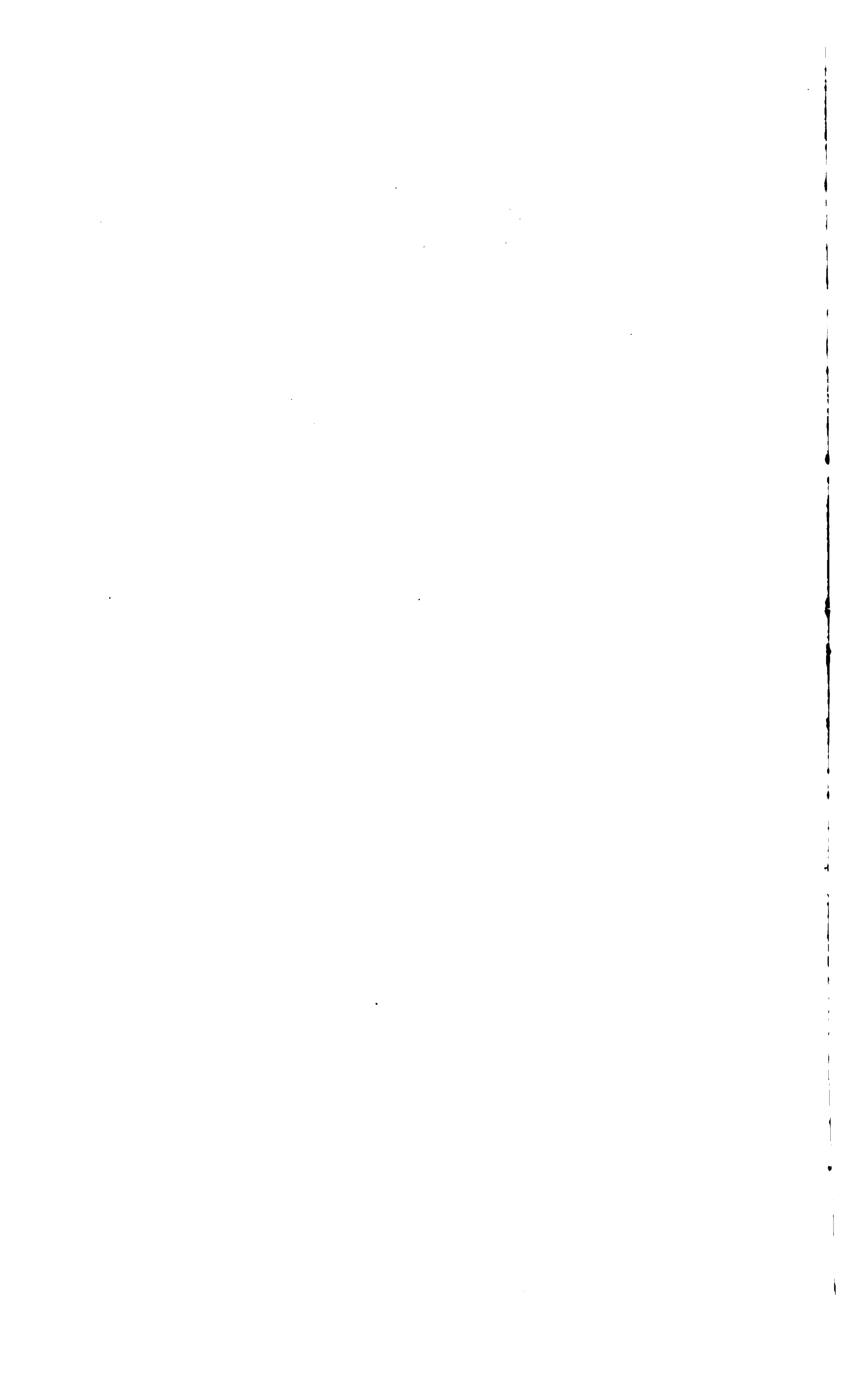
H. Perret et **A. Jaquerod,** Recherches sur la radioactivité des eaux neuchateloises et seelandaises. Arch. sc. phys. et nat. **45,** 277—297, 336—348, 418—437, 1918.

W. F. Smeeth and **H. E. Watson,** The radioactivity of archaean rocks from the Mysore state, South India. Phil. Mag. **35,** 206—214, 1918.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.



PAGE NOT AVAILABLE